

Nichtlinearitäten in Halbleitern: Eine erste *ab-initio* Studie



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der naturwissenschaftlichen Fakultät II - Physik
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Gernot Deinzer
aus Vilseck

2002

Die Arbeit wurde von Prof. Dr. D. Strauch angeleitet.
Das Promotionsgesuch wurde am 13.03.2002 eingereicht.
Das Kolloquium fand am 15.05.2002 statt.

Prüfungsausschuß:

Vorsitzender:	Prof. Dr. M. Prettl
1. Gutachter:	Prof. Dr. D. Strauch
2. Gutachter:	Prof. Dr. I. Morgenstern
weiterer Prüfer:	Prof. Dr. G. Obermair

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Definition der Entwicklungskoeffizienten der Energie	5
2 Methode	11
2.1 Dichtefunktionaltheorie	11
2.2 Polarisierung	14
2.2.1 Definition der Polarisierung	14
2.2.2 Berechnung	15
2.2.3 Ergebnisse	17
2.3 Dichtefunktional-Störungstheorie	18
2.4 Störungstheorie dritter Ordnung	20
2.5 Korrekturen des anharmonischen Tensors	23
3 Berechnung der Entwicklungskoeffizienten	29
3.1 Nichtlineare Dipolkoeffizienten	29
3.1.1 Theoretische Formulierung	29
3.1.2 Konvergenzverhalten	36
3.2 Nichtlineare Suszeptibilitäten	38
3.3 Ramantensoren	41
4 Infrarotabsorption	45
4.1 Theorie und Technik	46
4.1.1 Dielektrische Suszeptibilität	46
4.1.2 Absorptionskoeffizient	50
4.2 Absorption der Elementhalbleiter	51
5 Linienbreiten	57
5.1 Theorie und Technische Details	58

5.2	Linienbreiten am Γ -Punkt	60
5.3	Linienbreiten beliebiger Phononenmoden	61
5.4	Linienbreiten in polaren Halbleitern	70
Zusammenfassung und Ausblick		73
A Polarisation im Vielteilchensystem		77
A.1	Eindimensionales Problem	77
A.2	Many-Body Phase Operator	79
B Externe makroskopische Felder		81
B.1	Polarisationsabhängige Funktionale	81
B.2	Dichte und Polarisation	82
B.3	Modifizierte Kohn-Sham Gleichungen	83
Literaturverzeichnis		85
Literaturverzeichnis		85
Dank		97

Einleitung

In der aktuellen Forschung und Technik spielen verschiedene Substanzklassen eine tragende Rolle. Beispielsweise werden Halbleiter als Prozessoren eingesetzt, magnetische und ferroelektrische Materialien als Speicherelemente gehandelt.

Bei diesen Substanzen sind alle physikalischen Eigenschaften von immensem Interesse. Gerade Gitterschwingungen haben hier oftmals den entscheidenden Einfluß. So kann einerseits elektromagnetische Strahlung an Phononen koppeln. Dies führt zu Absorptionseffekten, vor allem im infraroten Lichtbereich [Bru86], oder zu Streueffekten, wie dem Ramaneffekt [Ram28]. Andererseits ist eine Wechselwirkung der verschiedenen Phononen in einem Kristall vorhanden. Im Experiment äußert sich dies an einer Verbreiterung der Linienform und an einer Verschiebung der Frequenzen bei unterschiedlichen Temperaturen.[Men84] Auch die Wärmeleitung wird von diesen Prozessen bestimmt.[Kle58]

In den letzten Jahren ist es gelungen, Phononendispersionen vollständig parameterfrei zu bestimmen.[Gia91] Dies war durch die Entwicklung der Dichtefunktional-Störungstheorie [Bar87a, Gon92] möglich. Diese Methode lieferte bereits bei ihren ersten Anwendungen herausragende Ergebnisse für die Element- und III-V-Halbleiter.[Gia91]

Seither wurde diese Theorie auf verschiedenste physikalische Systeme, wie etwa Metalle [Gir95] oder magnetische Substanzen [Cor00], ausgeweitet. Auch hier zeigten sich sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten.

Die oben genannten Effekte konnten hiermit aber nicht beschrieben werden, da im Rahmen dieser Theorie nur rein harmonische Rechnungen durchführbar waren. Wollte man anharmonische Effekte erfassen, mußte man sich eines Tricks bemächtigen, der sogenannten *Frozen-phonon*-Technik [Yin82, Bar86, Deb99]. Allerdings waren in der Anwendung lediglich Größen zugänglich, die mit atomaren Auslenkungen verbunden sind, nicht aber auf solche, die nur auf einem elektrischen Feld beruhen. Zudem war man hierbei auf einfachste Systeme beschränkt.

Meist sind aber wesentlich komplexere Systeme von technischem Interesse. So besitzen Perowskite herausragende ferroelektrische Eigenschaften [Gho95, Bel98, Sag98] und bieten sich als Grundsubstanzen für nichtlineare elektro-optische Bauelemente und nichtflüchtige

Speicher an. Diese Substanzklasse weist zudem einen charakteristischen, temperaturabhängigen Phasenübergang auf.[Gho96] Bei hohen Temperaturen kristallisieren sie in der nach ihr benannten Perowskit-Struktur [Zho94], einer kubischen Struktur. Der Phasenübergang wird durch das Auftreten einer weichen Mode charakterisiert. Dies bedeutet, daß bei Abkühlen der Probe eine Phononenfrequenz solange abfällt, bis schließlich durch sie der Phasenübergang ausgelöst wird.

Störungstheoretische Rechnungen können die Phononendispersion dieser Substanzen bestimmen.[Gho98, Gho99] Dies wurde in den Fall von Bariumtitanat (BaTiO_3) in dieser Perowskitstruktur mit Verwendung des Programmes ABINIT [ABI01] durchgeführt und in Abbildung 1 visualisiert.

Deutlich erkennt man die imaginäre Frequenz am Γ -Punkt, also die Instabilität. Um dies

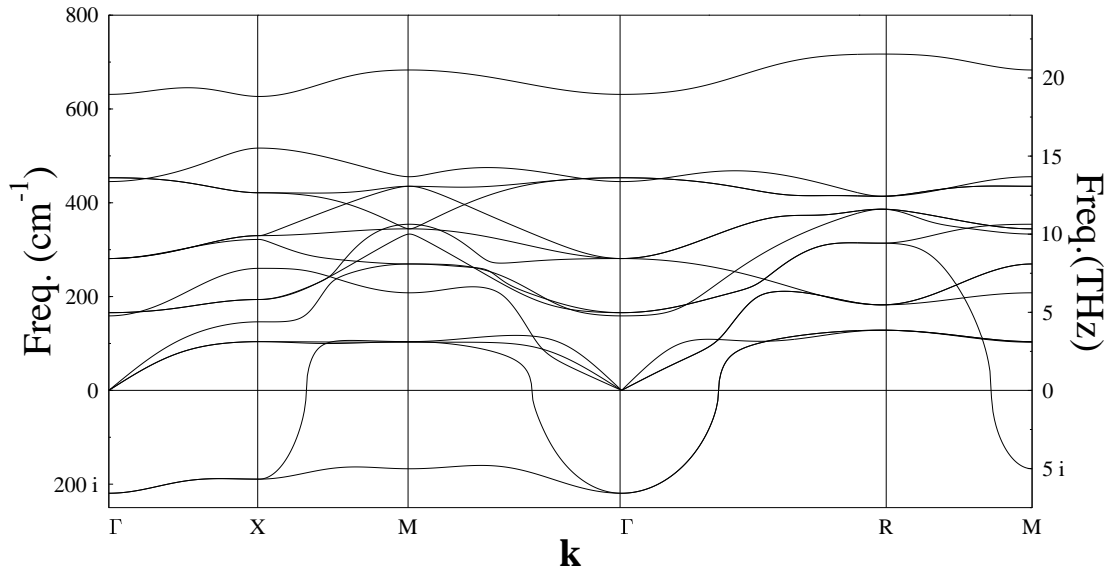


Abb. 1: Phononendispersion von BaTiO_3 .

zu berichtigen, muß die temperaturabhängige Frequenzverschiebung einbezogen werden, da bei diesen Phononenrechnungen die Temperaturabhängigkeit lediglich in der Gitterkonstanten berücksichtigt wurde. Wünschenswert ist es nun, die Temperatur des Phasenübergangs theoretisch zu ermitteln, also diejenige, bei der die Frequenzverschiebung gerade die imaginäre Frequenz aufhebt.

Gerade bei diesen Materialien versagt aber aufgrund des hohen numerischen Aufwandes die oben erwähnte Methode, bzw. ist für rein elektrische Störungen nicht anwendbar.

Ziel ist es also, einen direkten Weg zu finden, um diese Sprungtemperatur vorhersagen zu können.

Erste Ansätze hierzu wurden bereits durch Einführen des $(2n + 1)$ -Theorems in die Dichtefunktionaltheorie entwickelt.[Gon89] Eine numerische Umsetzung dieses Theorems stellte sich zunächst als äußerst schwierig heraus. Diese beschränkte sich deshalb auf Effekte der Γ -Punkts-Moden [Deb95] oder auf nichtlineare Suszeptibilitäten [Cor96].

Die eingangs erwähnten Phänomene konnten somit bislang noch nicht in ihrer Allgemeinheit derart behandelt werden.

Hier knüpft nun diese Arbeit an. Sie soll einen möglichen Lösungsweg für die Einbeziehung anharmonischer Terme in die Dichtefunktional-Störungstheorie aufzeigen. Alle relevanten Terme zur Beschreibung von Linienbreiten, Ramaneffekt, Infrarotabsorption oder nichtlinearen Suszeptibilitäten werden dabei eingehend studiert.

Um die verschiedenen physikalischen Effekte auf theoretische Weise zu beschreiben, benötigt man die Entwicklung der Gesamtenergie sowohl nach atomaren Auslenkungen als auch nach einem homogenen elektrischen Feld. Diese Entwicklung wird im ersten Kapitel ausführlich dargestellt. Dabei wird bei jedem die zugehörige physikalische Größe erwähnt.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Entwicklungskoeffizienten dann im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie [Koh99] zu bestimmen. Dazu wird im zweiten Kapitel eine kurze Einführung in diese sowie in deren störungstheoretische Erweiterung gegeben, wobei besonderer Wert auf die Störungsrechnung dritter Ordnung gelegt wird, da sie den zentralen Punkt dieser Arbeit darstellt.

Nachdem die theoretischen Grundlagen erklärt sind, werden im dritten Kapitel die ersten Berechnungen der Entwicklungskoeffizienten besprochen. Dabei wird der nichtlineare Dipolkoeffizient, der für die Infrarotabsorption entscheidend ist, einer genauen theoretischen und numerischen Untersuchung unterzogen. Ergebnisse werden hier bereits für die nichtlinearen Suszeptibilitäten und den Ramantensor angegeben.

Die Infrarotabsorption der Elementhalbleiter ist Inhalt des vierten Kapitels. Dazu wird zuerst auf deren Bestimmung mittels nichtlinearer Dipolkoeffizienten eingegangen. Die Elementhalbleiter wurden gewählt, da bei diesen Substanzen der nichtlineare Dipolkoeffizient den dominierenden Beitrag zur Absorption liefert und man so eine Bestätigung für die Richtigkeit der Tensoren erhält.

Im fünften Kapitel wird die Phonon-Phonon-Wechselwirkung untersucht. Auch hier soll kurz der Zusammenhang zwischen den Entwicklungskoeffizienten und dem physikalischen Effekt, in unserem Falle den Linienbreiten von Phononenmoden, dargestellt werden. Für Germanium und Silizium werden diese für beliebige Moden bestimmt. Im Falle von Galliumarsenid, als eines Vertreters von polaren Materialien, wird der Einfluß eines auftretenden elektrischen Feldes auf gerade diese Größe untersucht.

Eine Zusammenfassung und ein Ausblick auf zukünftige Möglichkeiten, anharmonische Effekte auf beliebige Substanzen zu erweitern, runden die Arbeit ab.

Kapitel 1

Definition der Entwicklungskoeffizienten der Energie

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Beschreibung von anharmonischen Effekten in Kristallen, vor allem der Infrarotabsorption in Elementhalbleitern und den Lebensdauern von beliebigen Phononen. Um diese zu berechnen benötigt man die Entwicklungskoeffizienten der Energie des Kristalls nach atomaren Auslenkungen und einem makroskopischen homogenen elektrischen Feld. Zunächst werden die verwendete Notation eingeführt und die physikalischen Effekte der Koeffizienten erläutert. Dazu wird auf die Entwicklung der Gesamtenergie um die Gleichgewichtslage der Atome nach Auslenkungen eingegangen. In zweiter Ordnung erhält man für einen Kristall mit einem Born-von-Kármán-Volumen von N Elementarzellen mit periodischen Randbedingungen

$$E(\{\mathbf{u}\}) = E^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2 \\ \kappa_1, \kappa_2}} \sum_{\alpha_1, \alpha_2} \Phi_{\alpha_1 \alpha_2}^{\kappa_1 \kappa_2}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) u_{\alpha_1}^{\kappa_1}(\mathbf{R}_1) u_{\alpha_2}^{\kappa_2}(\mathbf{R}_2), \quad (1.1)$$

wobei α die Koordinatenrichtung, \mathbf{R} die Elementarzelle mit diesen Bravaisvektor und κ das sich am Ort $\boldsymbol{\tau}_\kappa$ befindende Basisatom bezeichnet. Demzufolge ist $u_\alpha^\kappa(\mathbf{R})$ eine Auslenkung des Atoms am Ort $\mathbf{R} + \boldsymbol{\tau}_\kappa$ in Richtung α . In erster Ordnung treten hierbei keine Entwicklungskoeffizienten auf, da dies gerade die Definition der Gleichgewichtslage ist. Die Entwicklungskoeffizienten Φ sind die zweiten Ableitungen der Energie nach den Auslenkung bezüglich der Gleichgewichtslage und werden als Kraftkonstanten bezeichnet. Insgesamt ergibt sich die Kraftkonstantenmatrix

$$\Phi_{\alpha_1 \alpha_2}^{\kappa_1 \kappa_2}(\mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2) = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha_1}^{\kappa_1}(\mathbf{R}_1) \partial u_{\alpha_2}^{\kappa_2}(\mathbf{R}_2)} \right|_{\mathbf{u}=0}. \quad (1.2)$$

Mit Hilfe dieser Matrix können in harmonischer Näherung Phononenfrequenzen $\omega(\mathbf{q}|j)$ und Phononeneigenvektoren $\mathbf{e}^\kappa(\mathbf{q}|j)$ mit Zweigindex j und Wellenzahlvektor \mathbf{q} berechnet werden [Bor54]. Um in das Bild von wechselwirkenden Phononen zu gelangen, drückt man die

Auslenkungen $u_\alpha^\kappa(\mathbf{R})$ durch Phonon-Normalkoordinaten $A(\lambda) = a_\lambda + a_\lambda^\dagger$ mit $\lambda = (\mathbf{q}|j)$ und $\bar{\lambda} = (-\mathbf{q}|j)$ aus

$$\mathbf{u}^\kappa(\mathbf{R}) = (NM_\kappa)^{-\frac{1}{2}} \sum_\lambda \mathbf{e}^\kappa(\lambda) \left(\frac{\hbar}{2\omega_\lambda} \right)^{\frac{1}{2}} A(\lambda) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}}, \quad (1.3)$$

mit den Frequenzen $\omega_\lambda = \omega(\mathbf{q}|j)$. Der zugehörige Hamiltonoperator in der Teilchenzahldarstellung für Schwingungen der Energien $\hbar\omega_\lambda$ um die Gleichgewichtspositionen ist mit den Erzeugungsoperatoren $a^\dagger(\lambda)$ und den Vernichtungsoperatoren $a(\lambda)$ gerade

$$H = \hbar \sum_\lambda \omega_\lambda \left(a^\dagger(\lambda) a(\lambda) + \frac{1}{2} \right). \quad (1.4)$$

In der harmonischen Näherung können Phononenfrequenzen mit einer großen Genauigkeit berechnet werden. Wichtige physikalische Effekte, wie die Linienbreiten von Phononen und die temperaturabhängigen Frequenzverschiebung, sind in dieser Beschreibung jedoch nicht zugänglich. Um diese Größen bestimmen zu können, müssen zusätzlich anharmonische Terme, also Beiträge höherer als zweiter Ordnung zu der Entwicklung, berücksichtigt werden:

$$\begin{aligned} H_A &= \sum_{n \geq 3} \frac{1}{n!} \sum_{\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_n} \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_n} \Phi_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{\kappa_1 \dots \kappa_n}(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_n) u_{\alpha_1}^{\kappa_1}(\mathbf{R}_1) \dots u_{\alpha_n}^{\kappa_n}(\mathbf{R}_n) \\ &= \sum_{n \geq 3} \frac{\hbar}{n!} \sum_{\lambda_1 \dots \lambda_n} \Phi_n(\lambda_1 \dots \lambda_n) A(\lambda_1) \dots A(\lambda_n). \end{aligned} \quad (1.5)$$

Die Entwicklungskoeffizienten

$$\Phi_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{\kappa_1 \dots \kappa_n}(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_n) = \frac{\partial^n E}{\partial u_{\alpha_1}^{\kappa_1}(\mathbf{R}_1) \dots \partial u_{\alpha_n}^{\kappa_n}(\mathbf{R}_n)} \quad (1.6)$$

sind die anharmonische Kraftkonstanten der Ordnung n . Der gesamte Hamiltonoperator bis zur beliebigen Ordnung n lautet dann

$$\begin{aligned} H &= \hbar \sum_\lambda \omega_\lambda \left(a^\dagger(\lambda) a(\lambda) + \frac{1}{2} \right) + \\ &+ \hbar \sum_{n \geq 3} \frac{1}{n!} \sum_{\lambda_1 \dots \lambda_n} \Phi_n(\lambda_1 \dots \lambda_n) A(\lambda_1) \dots A(\lambda_n). \end{aligned} \quad (1.7)$$

Im Rahmen dieser Arbeit werden Beiträge bis zur dritten Ordnung bestimmt, während Terme vierter und höherer Ordnung vernachlässigt werden¹. Der Entwicklungsterm in dritter

¹Allgemein nimmt man an, daß Effekte der dritten und vierten Ordnung ungefähr die gleiche Größenordnung besitzen. Für die im Rahmen dieser Arbeit berechnete Größe, die Linienbreite, verschwinden allerdings Beiträge vierter Ordnung (siehe Kapitel 5).

Ordnung $\Phi_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}^{\kappa_1\kappa_2\kappa_3}(\mathbf{R}_1\mathbf{R}_2\mathbf{R}_3)$ wird im folgenden einfach **anharmonische Kraftkonstante** genannt. Zu deren Berechnung führt man ihre Fouriertransformierte ein

$$\Phi_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}^{\kappa_1\kappa_2\kappa_3}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) = \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3, \mathbf{G}} \sum_{\mathbf{R}_2\mathbf{R}_3} \Phi_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}^{\kappa_1\kappa_2\kappa_3}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) \times \\ \times e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{R}_1} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{R}_2} e^{i\mathbf{q}_3 \cdot \mathbf{R}_3}. \quad (1.8)$$

In Kapitel 2 wird gezeigt, wie mittels Dichtefunktionaltheorie und deren störungstheoretischer Erweiterung die hier eingeführten Größen direkt berechnet werden können. Für die Theorie zu den Linienbreiten benötigt man aber die Entwicklungskoeffizienten nach Phononfeldoperatoren:

$$\Phi_3(\lambda_1\lambda_2\lambda_3) = \left(\frac{\hbar}{8N^3\omega(\lambda_1)\omega(\lambda_2)\omega(\lambda_3)} \right)^{\frac{1}{2}} \times \\ \times \sum_{\substack{\kappa_1\kappa_2\kappa_3 \\ \alpha_1\alpha_2\alpha_3}} \Phi_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}^{\kappa_1\kappa_2\kappa_3}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) \frac{e_{\alpha_1}^{\kappa_1}(\lambda_1)}{\sqrt{M_{\kappa_1}}} \frac{e_{\alpha_2}^{\kappa_2}(\lambda_2)}{\sqrt{M_{\kappa_2}}} \frac{e_{\alpha_3}^{\kappa_3}(\lambda_3)}{\sqrt{M_{\kappa_3}}}. \quad (1.9)$$

Bestand bisher die Störung des Kristalls nur in den Auslenkungen der Atome aus der Gleichgewichtslage, so wird nun zusätzlich ein statisches, homogenes elektrisches Feld \mathbf{E} , genauer deren makroskopische Komponente im Medium, betrachtet. Der Hamiltonoperator wird um folgende Terme erweitert

$$H_{E_0} = - \sum_{\alpha} M_{\alpha} E_{\alpha} - \frac{V}{2} \sum_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta} E_{\alpha} E_{\beta}, \quad (1.10)$$

mit dem Dipolmoment \mathbf{M} und der Polarisierbarkeit \mathbf{P} . Diese können wiederum um die Auslenkungen entwickelt werden

$$M_{\alpha} = M_{\alpha}^0 + \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n!} \sum_{\substack{\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_n \\ \kappa_1 \dots \kappa_n}} \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_n} M_{\alpha, \alpha_1 \dots \alpha_n}^{\kappa_1 \dots \kappa_n}(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_n) u_{\alpha_1}^{\kappa_1}(\mathbf{R}_1) \dots u_{\alpha_n}^{\kappa_n}(\mathbf{R}_n), \quad (1.11)$$

$$P_{\alpha\beta} = P_{\alpha\beta}^0 + \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n!} \sum_{\substack{\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_n \\ \kappa_1 \dots \kappa_n}} \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_n} P_{\alpha\beta, \alpha_1 \dots \alpha_n}^{\kappa_1 \dots \kappa_n}(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_n) u_{\alpha_1}^{\kappa_1}(\mathbf{R}_1) \dots u_{\alpha_n}^{\kappa_n}(\mathbf{R}_n). \quad (1.12)$$

Der konstante Term in Gleichung (1.11) ist eng mit der Polarisierung verknüpft, welche in einem endlichen Festkörper als das durch das Volumen geteilte Dipolmoment definiert ist. Die theoretische Behandlung dieses Koeffizienten birgt einige Schwierigkeiten, welche durch die Einführung von periodischen Randbedingungen und somit unendlich ausgedehnten Festkörpern auftreten. Ein Lösungsansatz hierfür wird in Abschnitt 2.2 vorgestellt. Eine

verallgemeinerte Theorie im Rahmen eines Vielteilchenformalismus² findet sich in Anhang A. In vielen Materialien, zu denen auch die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Element- und III-V-Halbleiter zählen, verschwindet die Polarisierung in der Gleichgewichtslage².

Der Term in erster Ordnung der Entwicklung des Dipolmoments wird als Bornsche effektive Ladung bezeichnet. In der Literatur verwendet man hierfür üblicherweise die Bezeichnung \mathbf{Z}^* . Dieser Koeffizient ist hier in zweierlei Hinsicht von Bedeutung, da er die Infrarotabsorption mitbestimmt sowie durch das Auftreten eines elektrischen Feldes bei den longitudinal-optischen Phononen in polaren Halbleitern das Aufspalten der optischen Phononen bewirkt. Auf die genaue Bestimmung dieses Koeffizienten wird im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen. Der interessierte Leser sei auf die Arbeit von Giannozzi *et al.* [Gia91] verwiesen. Das Hauptaugenmerk im weiteren liegt in der Berechnung der Entwicklungsterme in zweiter Ordnung von Gleichung (1.11), die als **nichtlinearen Dipolkoeffizienten** bezeichnet werden. Diese sind als dritte Ableitungen der Energie folgendermaßen definiert

$$M_{\alpha, \alpha_1 \alpha_2}^{\kappa_1 \kappa_2}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \frac{\partial^3 E}{\partial E_\alpha \partial u_{\alpha_1}^{\kappa_1}(\mathbf{R}_1) \partial u_{\alpha_2}^{\kappa_2}(\mathbf{R}_2)} . \quad (1.13)$$

Die Bestimmung dieser Matrixelemente erfolgt analog zu den anharmonischen Kraftkonstanten über deren Fouriertransformierte

$$M_{\alpha, \alpha_1 \alpha_2}^{\kappa_1 \kappa_2}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2} M_{\alpha, \alpha_1 \alpha_2}^{\kappa_1 \kappa_2}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)} . \quad (1.14)$$

Eine detaillierte Beschreibung der Vorgehensweise, diese Matrix zu ermitteln, wird in Kapitel 3 dargestellt. Auch hier ist die Darstellung im Bild wechselwirkender Phononen von physikalischem Interesse. Der entsprechende Entwicklungskoeffizient ist von der Form

$$M_\alpha(\lambda_1, \lambda_2) = \frac{1}{2N\sqrt{\omega_{\lambda_1}\omega_{\lambda_2}}} \sum_{\substack{\kappa_1 \kappa_2 \\ \alpha_1 \alpha_2}} M_{\alpha, \alpha_1 \alpha_2}^{\kappa_1 \kappa_2}(\mathbf{q}) \frac{e_{\alpha_1}^{\kappa_1}(\lambda)}{\sqrt{M_{\kappa_1}}} \frac{e_{\alpha_2}^{\kappa_2}(\lambda)}{\sqrt{M_{\kappa_2}}} . \quad (1.15)$$

Mit Hilfe dieses Koeffizienten wird in Kapitel 4 die Infrarotabsorption von Kristallen beschrieben. Darüber hinaus wird bei der Betrachtung der Linienbreiten der Einfluß des auftretenden elektrischen Feldes der longitudinal-optischen Phononen in polaren Materialien untersucht. Der konstante Term in Gleichung (1.12) ergibt sich aus der hochfrequenten Dielektrizitätskonstante ε^∞ ,

$$P_{\alpha\beta}^0 = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{\alpha\beta}^\infty . \quad (1.16)$$

Sie enthält nur elektronische Beiträge. Diese kann analog zu der Bornschen effektiven Ladung ermittelt werden [Gia91].

²Anders ist dies in Ferro- und Pyroelektrika.

In zweiter Ordnung tritt als Koeffizient der **Ramantensor erster Ordnung** $P_{\alpha\beta,\alpha_1}^{\kappa_1}$ auf

$$P_{\alpha\beta,\alpha_1}^{\kappa_1} = \frac{\partial^3 E}{\partial E_\alpha \partial E_\beta \partial u_{\alpha_1}^{\kappa_1}(\mathbf{q} = 0)} . \quad (1.17)$$

Dieser stellt eine Modulation der Suszeptibilität durch Gitterschwingungen dar. Die zeitliche Fluktuation, die dadurch beschrieben werden kann, führt zum Raman-Effekt, inelastischer Streuung von Licht insbesondere im sichtbaren Wellenlängenbereich. Die Phononenzustandsdichte und der Ramantensor erster Ordnung bestimmen den *Off-resonance*-Raman-Effekt vollständig. Für die Durchführung sei auf Referenz [Ste00] verwiesen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die einzelnen Tensorelemente erstmals auf direktem Wege in der Dichtefunktional-Störungstheorie berechnet.

Als Ergänzung sei noch der Koeffizient in dritter Ordnung des elektrischen Feldes erwähnt:

$$\chi_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}^{(2)} = \frac{\partial^3 E}{\partial E_{\alpha_1} \partial E_{\alpha_2} \partial E_{\alpha_3}} . \quad (1.18)$$

Dieser wird als **statische nichtlineare Suszeptibilität** bezeichnet und ist von großem Interesse im Rahmen der nichtlinearen Optik. Als wichtigste Eigenschaft beschreibt er die Erzeugung der zweiten Harmonischen.

In den folgenden Kapiteln werden alle Entwicklungskoeffizienten bis einschließlich der dritten Ordnung im Detail diskutiert, die im Rahmen dieser Arbeit in vorhandene Programme zur Störungstheorie zweiter Ordnung implementiert wurden.

Kapitel 2

Methode

Die Berechnung der Energie eines elektronischen Vielteilchensystems ist eine große Herausforderung an die theoretische Physik. Eine geschickte Methode zur Ermittlung von Grundzustandseigenschaften stellt die Dichtefunktionaltheorie (DFT) [Koh99] dar. In diesem Kapitel soll diese in Grundzügen erläutert werden. Besonderer Augenmerk wird dabei auf die Darstellung der Polarisierung gelegt. Die moderne Theorie [Kin93, Res94] hierzu erlaubt die Herleitung und Ausformulierung der nichtlinearen Antwortkoeffizienten, bei welchen makroskopische elektrische Felder auftreten.

Zur Beschreibung von dynamischen Eigenschaften kann die DFT zu der sogenannten Dichtefunktional-Störungstheorie (DFPT) erweitert werden.[Bar87a, Bar87b] Zunächst wird diese knapp in zweiter Ordnung vorgestellt. Die Anwendung dieser Theorie auf Entwicklungskoeffizienten der Gesamtenergie in dritter Ordnung wird detaillierter ausgearbeitet, da diese das zentrale Thema dieser Arbeit darstellen.

Anschließend wird noch die Problematik eines zusätzlichen elektrischen Feldes, welches durch die longitudinal-optischen Phononen herbeigeführt wird, diskutiert. Damit erhält man eine Formel für die Korrekturen zu den anharmonischen Kraftkonstanten.

2.1 Dichtefunktionaltheorie

Hohenberg und Kohn zeigten 1964, daß sich alle Grundzustandsobservablen eines elektronischen Systems als Funktional der Grundzustandsdichte darstellen lassen.[Hoh64] Explizit ist der Hamiltonoperator H_{el} eines Systems von N wechselwirkenden Elektronen in einem äußeren Potential v_{ext} gegeben durch

$$H_{\text{el}} = T + v_{\text{ext}} + v_{\text{el-el}} , \tag{2.1}$$

wobei T die kinetische Energie und $v_{\text{el-el}}$ die Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist. Das **Theorem von Hohenberg und Kohn** besagt, daß sich die Gesamtenergie des Systems als Funktional der Dichte $E[n]$ schreiben läßt, und sich dieses Funktional für verschiedene Systeme nur in den externen Potentialen unterscheidet. Desweiteren ist $E[n]$ für jedes System bezüglich der Grundzustandsdichte n_{GS} minimal und entspricht dann gerade der Grundzustandsenergie E_{GS} :

$$\begin{aligned} E[n] &\geq E_{\text{GS}} , \\ E[n_{\text{GS}}] &= E_{\text{GS}} . \end{aligned} \quad (2.2)$$

Alle Grundzustandsobservablen lassen sich durch die Grundzustandsdichte ausdrücken. Zur Bestimmung der Grundzustandseigenschaften muß also nicht die Schrödingergleichung für elektronische Wellenfunktionen von $3N$ Variablen gelöst werden. Vielmehr genügt es, die Grundzustandsdichte als Funktion von 3 Variablen¹ zu betrachten. Dieses Variationsproblem nach der Dichte kann man auf einen Einteilchenformalismus mit effektiven Potential v_{KS} zurückführen [Koh65] und erhält dann die **Kohn-Sham-Gleichungen**:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \right) \psi_\alpha(\mathbf{r}) = \epsilon_\alpha \psi_\alpha(\mathbf{r}) , \quad \text{mit } \alpha = 1 \dots N , \quad (2.3)$$

$$v_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + e^2 \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) , \quad (2.4)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^N \psi_\alpha^*(\mathbf{r}) \psi_\alpha(\mathbf{r}) . \quad (2.5)$$

In Gleichung (2.4) bezeichnet v_{xc} das Austauschkorrelationspotential. Dieses ergibt sich durch Ableiten der Austauschkorrelationsenergie E_{xc} , welche als Differenz zwischen der Grundzustandsenergie einer Hartree-Rechnung für nicht wechselwirkende Elektronen [Ash76] und der exakten Energie definiert ist:

$$\frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) . \quad (2.6)$$

Durch selbstkonsistentes Lösen der Gleichungen (2.3)-(2.5) erhält man die Grundzustandsdichte n_{GS} und die Kohn-Sham-Eigenwerte ϵ_α . Diese liefern die Grundzustandsenergie des Systems [Gon89]:

$$E[n] = \sum_{\alpha} \epsilon_\alpha + E_{\text{Hxc}}[n] - \int d^3r \frac{\delta E_{\text{Hxc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} n(\mathbf{r}) , \quad (2.7)$$

¹Bei magnetischen Substanzen muß zusätzlich auch der Spinfreiheitsgrad berücksichtigt werden.

wobei $E_{\text{Hxc}}[n]$ als Summe aus Hartree- und Austauschkorrelationsenergie definiert ist. Diese Darstellung eignet sich besonders für die Störungsbehandlung. Die Kohn-Sham-Zustandsfunktionen $\psi_\alpha(\mathbf{r})$ an sich haben keinerlei physikalische Bedeutung, lediglich die Dichte. Um in der DFT Berechnungen durchführen zu können, muß noch die nicht explizit bekannte Austauschkorrelationsenergie approximiert werden. In dieser Arbeit wird dazu die sog. **lokale Dichte-Näherung** (LDA) benützt:

$$E_{\text{xc}}[n] \approx E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[n] = \int \epsilon_{\text{xc}}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d^3r , \quad (2.8)$$

wobei $\epsilon_{\text{xc}}(n)$ die Austauschkorrelationsenergie pro Teilchen eines homogenen Elektronengases mit konstanter Dichte n ist. Für Details sei auf [Dre90] verwiesen.

Um die Kohn-Sham-Gleichungen (2.3)-(2.5) zu lösen, benötigt man eine Darstellung in einer endlichen Basis. Die bestmögliche Wahl dieser Basis hängt von dem betrachteten System ab. Für Kristalle bietet sich zunächst aufgrund ihrer Periodizität eine Beschreibung durch **Blochfunktionen** mit einer Basis aus **ebenen Wellen** an. Im Ortsraum haben ebene Wellen die Gestalt

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} . \quad (2.9)$$

Dabei legt man Born-von Kármán-Randbedingungen für ein Kristallvolumen von N Elementarzellen des Volumens Ω zugrunde. \mathbf{G} ist hierbei ein reziproker Gittervektor, und \mathbf{k} ist der Wellenvektor der Blochfunktion. Durch die Wahl einer Abschneideenergie E_{cut} wird nun diese Basis auf solche ebenen Wellen eingeschränkt, deren kinetische Energie geringer ist als diese Abschneideenergie:

$$\frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \leq E_{\text{cut}} . \quad (2.10)$$

Der Parameter E_{cut} wird dabei durch das Konvergenzverhalten der zu berechnenden physikalischen Größe festgelegt.

Eine alternative Beschreibung bieten **Wannierfunktionen** $w_{\mathbf{R}}$. Diese sind lokalisiert und ergeben sich als die Fourierkoeffizienten der Blochfunktionen. So kann man jede Blochfunktion $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ schreiben als

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} w_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} . \quad (2.11)$$

Somit ergibt sich für die Wannierfunktionen

$$w_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{\Omega} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} d^3k . \quad (2.12)$$

Die Wannierfunktionen sind nur bis auf einen Phasenfaktor im Integral eindeutig bestimmt. In dieser Arbeit werden sowohl Bloch- als auch Wannierfunktionen verwendet.

Um eine numerische Durchführbarkeit des Kohn-Sham-Zyklus' zu gewährleisten, betrachtet man anstelle aller Elektronen nur die Valenzelektronen. Die Kerne und die Rumpfladungen faßt man zu einem Rumpfanteil zusammen. Die Valenzelektronen befinden sich dann in dem Potential dieser Ionen. Dies wird als *frozen core approximation* bezeichnet. Dabei wird die physikalische Tatsache zugrundegelegt, daß nur die Valenzelektronen zur chemischen Bindung beitragen. Das externe Potential v_{ext} der Ionen, in dem sich die Valenzelektronen bewegen, wird durch ein **Pseudopotential** v_{ps} approximiert [Bac82, Tro91, Bar, Van90].

2.2 Polarisation

Das Dipolmoment eines beliebigen endlichen und neutralen Systems ist eine wohldefinierte Größe. Die gleiche Größe ist für unendlich ausgedehnte Systeme nicht wohldefiniert, denn die Wellenfunktionen unterliegen dann periodischen Randbedingungen. Dennoch ist makroskopische Polarisation eine theoretisch behandelbare Größe. Bis vor kurzer Zeit war das Problem der Polarisation in einem unendlich ausgedehnten Festkörper noch weitgehend ungeklärt. Während man in einem endlichen Festkörper die Polarisation als Dipolmoment pro Volumeneinheit definiert, ist dies bei periodischen Randbedingungen nicht möglich, da hier Oberflächeneigenschaften eine wichtige Rolle spielen. Alle Erklärungen erwiesen sich als ungenügend, wie zum Beispiel die Definition der Polarisation als Dipolmoment einer Einheitszelle.[Mar74] Resta erkannte 1992 [Res92], daß nicht der Absolutwert, sondern Polariationsunterschiede die entscheidende Rolle spielen, und King-Smith und Vanderbilt [Kin93] gelang es, diese zum ersten Mal zu berechnen. Dieser Ansatz stellte sich bei vielen Rechnungen als äußerst zuverlässig heraus.[Ort96, Ber97a, Ber97b, Mar97a, Res00] Er ist vom Prinzip her eng mit der Lokalisation von Elektronen verbunden.[Sou00, Res98, Res99a] Die Darstellung des Ortsoperators bei vorliegenden periodischen Randbedingungen soll im folgendem studiert werden, da dies ebenfalls bei der Störungstheorie wichtig ist.

2.2.1 Definition der Polarisation

In einem Isolator kann Ladung im Gegensatz zu einer im Metall nicht über beliebig lange Distanzen fließen. Deswegen ändert sich die Ladungsdichte durch eine Polarisation des Mediums. Diese Eigenschaft von Dielektrika wird am besten durch das Ladungsdichtefeld $\mathcal{P}(\mathbf{r})$ beschrieben, das gegeben ist durch

$$\nabla \cdot \mathcal{P}(\mathbf{r}) = -n(\mathbf{r}). \quad (2.13)$$

In einem Bereich mit endlichem Volumen Ω bewirkt eine Änderung Δn der Ladungsdichte ein Dipolmoment

$$\Delta \mathbf{P} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Delta \mathcal{P}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \mathbf{r} \Delta n(\mathbf{r}) . \quad (2.14)$$

Mit dieser Definition ist für ein endliches System die makroskopische Polarisation \mathbf{P} durch die Dichte bzw. das Polarisationsdichtefeld eindeutig bestimmt. Es treten hierbei keine Probleme auf, da in einem endlichen System die Wellenfunktionen und damit auch die Dichte des Systems exponentiell abfallen.

Wie sieht dies nun aber in einem unendlich ausgedehnten System aus? Ist dort die Polarisation eine Eigenschaft, die nur vom *bulk* abhängig ist, oder gehen Oberflächeneigenschaften mit in diese ein?

Während die Polarisation extrem von der Oberflächenbeschaffenheit des Systems bestimmt wird, mißt man diese im Experiment nie direkt, sondern stets nur deren Änderung bezüglich eines gegebenen Zustands. Letztere ist aber gerade nicht von der Form und der Oberfläche des Systems abhängig. Diese Änderungen entsprechen den Bornschen effektiven Ladungen, der dielektrischen Suszeptibilität oder der Pyroelektrizität. Bei ferroelektrischen Substanzen wird typischerweise eine Hysteresekurve, also eine finite Differenz gemessen. Dies führt zu dem Schluß, daß nicht die Polarisation, sondern eben diese Änderung der Polarisation physikalisch zu betrachten ist.

2.2.2 Berechnung

Im Rahmen der adiabatischen Näherung betrachtet man die Polarisation zusammengesetzt aus einem ionischen und einem elektronischen Anteil. Dabei gilt unser Augenmerk dem elektronischen Anteil, da sich der ionische aus einer reinen Überlagerung der einzelnen Ionenpositionen zusammensetzt. Der elektronische Anteil ist durch den Polarisationsunterschied gegeben [Res92]:

$$\Delta \mathbf{P} = \mathbf{P}^{(1)} - \mathbf{P}^{(0)} . \quad (2.15)$$

Dabei wird der Übergang von einem Referenzzustand (hier mit dem Index (0) gekennzeichnet) zu einem adiabatisch geänderten Zustand (1) betrachtet. Für die jeweilige Polarisation im Zustand $\lambda = 0$ oder 1 gilt

$$\mathbf{P}^{(\lambda)} = \frac{2e}{\Omega} \int d^3r \mathbf{r} |w_n^{(\lambda)}(\mathbf{r})|^2 . \quad (2.16)$$

Die Wohldefiniertheit dieses Integrals wurde von Blount gezeigt [Blo62]. Diese hängt nicht mit der willkürlichen Wahl der Wannierfunktionen zusammen. Das Integral transformiert

sich insgesamt zu

$$\mathbf{P}^{(\lambda)} = i \frac{2e}{(2\pi)^3} \int d^3k \left\langle u_{v\mathbf{k}}^{(\lambda)} \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \right| u_{v\mathbf{k}}^{(\lambda)} \right\rangle, \quad (2.17)$$

mit $u_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, dem periodischen Anteil der Blochfunktionen. Die Diskretisierung dieser Formel beinhaltet Matrixelemente der Form $\langle u_{v\mathbf{k}} | u_{v\mathbf{k}+\Delta\mathbf{k}} \rangle$. Jedes dieser Matrixelemente ist aufgrund der beliebigen Phasen der Blochfunktionen nicht eindeutig definiert. Man nützt aber die feste Phasenbeziehung zwischen zwei \mathbf{k} -Punkten aus, welche sich gerade um einen reziproken Gittervektor \mathbf{G} unterscheiden,

$$u_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{v\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.18)$$

Bei der Integration über die Brillouin-Zone in (2.17), bzw. der Summation über spezielle \mathbf{k} -Punkte [Mon76] ist nun zu beachten, daß man nur solche Summen bildet, die immer von einem Startpunkt zu einem Endpunkt gelangen, welche sich jeweils um einen reziproken Gittervektor unterscheiden². Entlang dieses Weges existiert jetzt eine feste Phase, die nicht von den beliebig wählbaren Einzelphasen der Blochfunktionen abhängig ist [Zak89]. Diese wird **Berry-Phase** [Ber84] genannt. Im Grenzfall ergibt diese gerade das Integral. Eine genaue Darstellung hiervon ist in [Res96] gegeben. Sei nun \mathbf{b} ein Vektor der je zwei nächste \mathbf{k} -Punkte miteinander verbindet. Man wähle nun ein Gewicht w_b , so daß

$$\sum_{\mathbf{b}} w_b b_\alpha b_\beta = \delta_{\alpha\beta} \quad (2.19)$$

erfüllt ist. Dann gilt für eine nach \mathbf{k} differenzierbare Funktion $f(\mathbf{k})$ für den Gradienten [Mar97c]

$$\nabla f(\mathbf{k}) \cong \sum_{\mathbf{b}} w_b \mathbf{b} [f(\mathbf{k} + \mathbf{b}) - f(\mathbf{k})]. \quad (2.20)$$

Als diskrete Formel ergibt sich schließlich

$$\mathbf{P}^{(\lambda)} = -\frac{2e}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{b}} w_b \mathbf{b} \operatorname{Im} \ln \det S_{vv'}^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{b}), \quad (2.21)$$

mit der Überlappmatrix $S_{vv'}^{(\lambda)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \langle u_{v\mathbf{k}}^{(\lambda)} | u_{v'\mathbf{k}'}^{(\lambda)} \rangle$. Der Wert der Polarisation ist eichinvariant bezüglich beliebiger unitärer Transformationen $|u_{v\mathbf{k}}\rangle = \sum_{v'} U_{vv'} |u_{v'\mathbf{k}}\rangle$ und wohldefiniert modulo eines Quantums $\mathbf{P}_l = \frac{2e}{\Omega} \mathbf{R}_l$. Dieses ist aber im Regelfall wesentlich größer als die berechenbare Größe. Ansonsten muß die adiabatische Änderung zwischen den beiden Zuständen (0) und (1) verkleinert werden.

²Erste Berechnungen in kubischen Strukturen unterteilen das Integral in Gleichung (2.17) in einen Anteil in (1, 1, 1)-Richtung und ein zweidimensionales senkrecht dazu [Kin93]. Hier wird ein anderer Weg aufgezeigt, der für die Implementation im Formalismus der dritten Ordnung wichtig ist.

2.2.3 Ergebnisse

Anhand von Galliumarsenid (GaAs) sollen nun die Bornschen effektiven Ladungen über die Polarisierung ohne Störungstheorie bestimmt werden. Dazu wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Programm entwickelt. Die Berechnungen erfolgen bei einer Auslenkung des Ga-Atoms von $0.0005 \cdot (1, 0, 0) \cdot a_0$ sowie einer Auslenkung von $-0.0005 \cdot (1, 0, 0) \cdot a_0$ des As-Atoms. Als Referenzzustand wählt man den unausgelenkten Kristall, da hier die Polarisierung aufgrund der Symmetrie des Kristalls Null ergibt. Mit der Definition der effektiven Ladung

$$\frac{1}{V} Z_{\alpha\beta}^{\kappa*} = \frac{\partial P_{\alpha}}{\partial u_{\beta}^{\kappa}} \quad (2.22)$$

erhält man für die Polarisierung

$$\sum_{\beta} \frac{1}{V} Z_{\alpha\beta}^{\kappa*, \text{elektr}} \cdot \Delta u_{\beta}^{\kappa} = \Delta P_{\alpha}. \quad (2.23)$$

Die Bornsche effektive Ladung ergibt sich im Rahmen der adiabatischen Näherung aus der Summe des elektronischen und des ionischen Anteils. Dabei entspricht der ionische Anteil der Valenzladung des jeweiligen Atoms, welche für Ga (As) $3.0 e$ ($5.0 e$) beträgt. Zur Überprüfung der Ergebnisse wurden zusätzlich störungstheoretische Rechnungen nach dem Verfahren von Giannozzi *et al.* [Gia91] durchgeführt. Für die Berechnung mit linearer Antworttheorie verwenden wir eine Abschneideenergie von 24 Ry und einen Satz von $4 \times 4 \times 4$ Monkhorst-Pack [Mon76] \mathbf{k} -Punkten, während mittels der Polarisierung die Werte bei einer Abschneideenergie von 24 Ry und einem Satz von $8 \times 8 \times 8$ \mathbf{k} -Punkten bestimmt werden. Trotz der größeren Anzahl von \mathbf{k} -Punkten im letzteren Fall reduziert sich der Rechenaufwand erheblich, da hier nur eine Grundzustandsrechnung durchgeführt werden muß. In Tabelle 2.1 sind die so gewonnenen Ergebnisse dargestellt. Man erkennt eine hervorragende Übereinstimmung der Resultate der verschiedenen Methoden. Es ist sogar festzustellen, daß der Fehler durch Verletzung der akustischen Summenregel ($\sum_{\kappa} Z_{\alpha\beta}^{\kappa*} = 0$) größer ist als die Abweichungen der beiden Theorien.

Atom	DFPT	Polarisation
Ga	2.0078909	2.009165
As	-2.0091157	-2.008865

Tab. 2.1: Gegenüberstellung der über die Polarisierung und mittels DFPT berechneten Bornschen effektiven Ladungen von GaAs.

2.3 Dichtefunktional-Störungstheorie

Die vorliegende Arbeit beschäftigt über die Berechnung von Grundzustandsgrößen hinaus vor allem mit deren Abhängigkeiten von äußeren Parametern. Bezeichne λ die Stärke einer äußeren Störung, so kann eine beliebige Observable $X(\lambda)$ in folgender Weise entwickelt werden

$$X(\lambda) = X^{(0)} + \lambda X^{(1)} + \lambda^2 X^{(2)} + \dots \quad (2.24)$$

Die Entwicklungskoeffizienten sind verbunden mit den Ableitungen,

$$X^{(n)} = \frac{1}{n!} \frac{d^n X}{d\lambda^n} \Big|_{\lambda=0}. \quad (2.25)$$

Von nun an nehmen wir das externe Potential v_{ext} in allen Ordnungen als bekannt an, während unsere Bestrebungen darauf hinauslaufen, die Störungsentwicklung in der Gesamtenergie E und der Dichte $n(\mathbf{r})$ zu berechnen. Von besonderem Interesse sind Eigenschaften, die durch eine Auslenkung eines Atoms und durch ein homogenes elektrisches Feld bestimmt sind. Die negativen Ableitungen der Gesamtenergie nach Auslenkungen entsprechen einer Kraft

$$F_\alpha^\kappa = -\frac{\partial E}{\partial u_\alpha^\kappa} \quad (2.26)$$

und die negative Ableitung nach einem homogenen elektrischen Feld \mathbf{E} der Polarisation

$$P_\alpha = -\frac{\partial E}{\partial E_\alpha}. \quad (2.27)$$

Der genaue Formalismus zur Berechnung der Polarisation wurde in Abschnitt 2.2 beschrieben. Physikalische Größen, die mit einer zweiten Ableitung verbunden sind, werden als lineare Antwortkoeffizienten bezeichnet. Diese sind dann die Kraftkonstanten, die Bornschen effektiven Ladungen und die Suszeptibilitäten, wie sie in Kapitel 1 definiert wurden.

Die Schrödingergleichung

$$[H(\lambda) - \varepsilon_\alpha]|\psi_\alpha(\lambda)\rangle = 0 \quad (2.28)$$

mit den Normierungsbedingungen

$$\langle\psi(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = 1 \quad (2.29)$$

wird in erster Ordnung zu der sogenannten **Sternheimergleichung**

$$(H - \varepsilon_\alpha)^{(0)}|\psi_\alpha^{(1)}\rangle = -(H - \varepsilon_\alpha)^{(1)}|\psi_\alpha^{(0)}\rangle \quad (2.30)$$

unter der Nebenbedingung

$$\langle \psi_\alpha^{(0)} | \psi_\alpha^{(1)} \rangle + \langle \psi_\alpha^{(1)} | \psi_\alpha^{(0)} \rangle = 0. \quad (2.31)$$

Diese kann aufgrund der Phasenfreiheit von Blochzuständen strenger dargestellt werden,

$$\langle \psi_\alpha^{(0)} | \psi_\alpha^{(1)} \rangle = 0. \quad (2.32)$$

Aus der Sternheimergleichung (2.30) folgt für die Energie erster Ordnung³

$$\varepsilon_\alpha^{(1)} = \langle \psi_\alpha^{(0)} | H^{(1)} | \psi_\alpha^{(0)} \rangle. \quad (2.33)$$

Damit ist die rechte Seite der Sternheimergleichung bekannt. Daraus läßt sich sofort die gestörte Wellenfunktion⁴ $|\psi_\alpha^{(1)}\rangle$ berechnen.

Diese kann auch eleganter mittels der Greenfunktion

$$G_{\perp\alpha}(E_\alpha) = [\mathcal{P}_{\perp\alpha}(E_\alpha - H)^{(0)}\mathcal{P}_{\perp\alpha}]^{-1}, \quad (2.34)$$

im Unterraum senkrecht zu den einzelnen $|\psi_\alpha^{(0)}\rangle$ bestimmt werden. Hier ist $\mathcal{P}_{\perp\alpha}$ der Projektor auf den zu $|\psi_\alpha^{(0)}\rangle$ orthogonalen Unterraum. Die Sternheimergleichung wird dann zu

$$|\psi_\alpha^{(1)}\rangle = G_{\perp\alpha}(E_\alpha)H^{(1)}|\psi_\alpha^{(0)}\rangle. \quad (2.35)$$

Zur numerischen Auswertung kann die Greenfunktion, analog zu der gewöhnlichen Störungstheorie, als Summe über die Zustände berechnet werden

$$|\psi_\alpha^{(1)}\rangle = \sum_{\alpha \neq \beta} |\psi_\beta^{(0)}\rangle \frac{1}{E_\alpha - E_\beta} \langle \psi_\beta^{(0)} | H^{(1)} | \psi_\alpha^{(0)} \rangle. \quad (2.36)$$

Man beachte, daß sich die Summation über das gesamte Spektrum des Hamiltonoperators erstreckt. In der Festkörperphysik bezeichnet der Index α die einzelnen Bänder. Baroni *et al.* [Bar87a] haben gezeigt, daß nicht das gesamte Spektrum der orthogonalen Zustände verwendet werden muß. Es genügt bereits, den Operator $\mathcal{P}_{\perp\alpha}(E_\alpha)$ als den Projektionsoperator auf die Leitungsbandzustände zu verstehen, da die Dichte nur von letzteren abhängt. Damit reduziert sich die Summe aus Gleichung (2.36) also auf die Leitungsbandzustände. Der exakte Ausdruck wird später in Gleichung (2.42) angegeben. Für eine ausführliche Darstellung sei auf Referenz [Bar01] verwiesen.

Alternativ ist es auch möglich, die gestörten Wellenfunktionen mit dem Hyllaras-Variationsprinzip zu berechnen. Dabei handelt es sich um die störungstheoretische Erweiterung des

³Dies ist das Hellmann-Feynman-Theorem.

⁴Hier und im folgendem wird als gestörte Wellenfunktion die Änderung der Wellenfunktion durch eine Störung bezeichnet.

Rayleigh-Ritz-Variationsverfahrens. Dies besagt, daß die Energie in zweiter Ordnung für die gestörte Wellenfunktion erster Ordnung minimal ist:

$$\begin{aligned}
 E_0^{(2)} &\leq E^{(2)}[\psi_0^{(0)}, \psi_{0,\text{trial}}^{(1)}] \\
 &= \langle \psi_{0,\text{trial}}^{(1)} | H^{(1)} | \psi_0^{(0)} \rangle + \langle \psi_{0,\text{trial}}^{(1)} | (H - E_0)^{(0)} | \psi_{0,\text{trial}}^{(1)} \rangle + \\
 &+ \langle \psi_0^{(0)} | H^{(2)} | \psi_0^{(0)} \rangle + \langle \psi_0^{(0)} | H^{(1)} | \psi_{0,\text{trial}}^{(1)} \rangle.
 \end{aligned} \tag{2.37}$$

Daraus ergibt sich ein Variationsprinzip für die Versuchswellenfunktion $\psi_{0,\text{trial}}^{(1)}$ mit der Nebenbedingung aus Gleichung (2.32). Das Gleichheitszeichen gilt genau dann, wenn die Versuchswellenfunktion der tatsächlichen gestörten Wellenfunktion entspricht. In dem Programmpaket ABINIT [ABI01] wird dieses Verfahren gewählt. Details zur Implementierung finden sich in den Referenzen [Gon97a, Gon97b].

Alle hier skizzierten Algorithmen liefern exakt die gleiche gestörte Wellenfunktion, und die Wahl des Verfahrens ist vollkommen beliebig. [Gon95a, Gon95b]

Höhere Ableitungen wurden von Gonze und Vigneron untersucht. Zu diesem Zweck wurde das $(2n + 1)$ -Theorem auf die DFPT erweitert. [Gon89] Zum Beispiel genügt für die dritte Ordnung bereits die Kenntnis der gestörten Kohn-Sham-Wellenfunktionen und -Hamiltonoperatoren bis zu erster Ordnung. Die exakte Berechnung dieser Koeffizienten wird in Abschnitt 2.4 beschrieben.

Diese Methode kann iterativ weitergeführt werden. So kann man aus den Wellenfunktionen und Hamiltonoperator bis zu einer Ordnung $n - 1$ die der nächsthöheren Ordnung n durch eine verallgemeinerte Sternheimer-Gleichung berechnen. Dabei ist ein Minimierungsverfahren für die Energie der Ordnung $2n$ anzuwenden. Somit erhält man alle Entwicklungskoeffizienten in gerader Ordnung sowie die Wellenfunktionen und Hamiltonoperatoren bis zu einer beliebigen Ordnung. Die ungeradzahligen Entwicklungskoeffizienten können mittels des $(2n + 1)$ -Theorems berechnet werden. Dazu benötigt man lediglich die Kohn-Sham-Zustände und Wellenfunktionen bis zur Ordnung n , welche aus der Berechnung der Energien der Ordnung $2n$ bekannt sind.

2.4 Störungstheorie dritter Ordnung

Nachdem in Abschnitt 2.3 bereits auf die DFPT in allgemeiner Form eingegangen wurde, wenden wir uns nun der Berechnung der Energieterme in dritter Ordnung zu. Das $(2n + 1)$ -Theorem gilt nicht für die Kohn-Sham-Eigenenergien. Bei der Bestimmung der Gesamtenergie durch Entwicklung des Ausdrucks (2.7) kompensieren sich allerdings alle Beiträge höherer als erster Ordnung in den Kohn-Sham-Wellenfunktionen, Eigenwerten und Hamiltonopera-

toren, und man gelangt zu folgendem Ergebnis:

$$\begin{aligned}
E^{(3)} = & \sum_{\alpha} \left\{ \left\langle \psi_{\alpha}^{(1)} \left| v_{\text{ext}}^{(2)} \right| \psi_{\alpha}^{(0)} \right\rangle + \left\langle \psi_{\alpha}^{(1)} \left| (H_{\text{KS}}^{(1)} - \epsilon_{\alpha}^{(1)}) \right| \psi_{\alpha}^{(1)} \right\rangle \right. \\
& \left. + \left\langle \psi_{\alpha}^{(0)} \left| v_{\text{ext}}^{(3)} \right| \psi_{\alpha}^{(0)} \right\rangle + \left\langle \psi_{\alpha}^{(0)} \left| v_{\text{ext}}^{(2)} \right| \psi_{\alpha}^{(1)} \right\rangle \right\} \\
& + \frac{1}{6} \int d^3r d^3r' d^3r'' F^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') n^{(1)}(\mathbf{r}) n^{(1)}(\mathbf{r}') n^{(1)}(\mathbf{r}'') ,
\end{aligned} \tag{2.38}$$

mit

$$F^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') = \frac{\delta^3 E_{\text{Hxc}}[n^{(0)}]}{\delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}') \delta n(\mathbf{r}'')} . \tag{2.39}$$

In Referenz [Gon89] wurde dieser Sachverhalt für alle Ordnungen bewiesen. Zum letzten Term von Gleichung (2.38) trägt nur die Austauschkorrelationsenergie E_{xc} bei, da die Hartree-Energie ein Funktional zweiter Ordnung der Dichte ist. Die Berechnung erfolgt im Rahmen der lokalen Dichte-Näherung (LDA) in der Perdew-Zunger-Parametrisierung [Per81]. Dabei wird $F^{(3)}$ lokal:

$$F^{(3)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') f_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) . \tag{2.40}$$

Eine explizite Darstellung dieses Funktional ist in Referenz [Sch99] angegeben.

Für das Auswerten von Ausdruck (2.38) benötigt man also die gestörten Kohn-Sham-Wellenfunktionen, Hamiltonians und Eigenwerte in **erster Ordnung**. Um Gleichung (2.30) zu lösen, wird sie zunächst auf dem Unterraum der Leitungsbandzustände projiziert. Man erhält zwar auf diese Weise lediglich die Leitungsbandanteile der gestörten Wellenfunktionen, allerdings ist die gestörte Dichte selbst nur von diesen abhängig. Deshalb werden die Projektoren \mathcal{P}_c für unbesetzte und \mathcal{P}_v für besetzte Kohn-Sham-Zustände folgendermaßen definiert:

$$\mathcal{P}_c = \sum_c |\psi_c^{(0)}\rangle \langle \psi_c^{(0)}| , \quad \mathcal{P}_v = 1 - \mathcal{P}_c = \sum_v |\psi_v^{(0)}\rangle \langle \psi_v^{(0)}| . \tag{2.41}$$

Für die Sternheimer-Gleichung (2.30), die Ausdrücke für das gestörte Potential und die gestörte Dichte ergibt sich folgendes selbstkonsistent zu lösende Gleichungssystem:

$$(H_{\text{KS}} - \epsilon_v) \mathcal{P}_c |\psi_v^{(1)}\rangle = -\mathcal{P}_c v_{\text{KS}}^{(1)} |\psi_v^{(0)}\rangle , \tag{2.42}$$

$$n^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_v \left[\left(\psi_v^{(0)}(\mathbf{r}) \right)^* (\mathcal{P}_c \psi_v^{(1)}(\mathbf{r})) + \left(\mathcal{P}_c \psi_v^{(1)}(\mathbf{r}) \right)^* \psi_v^{(0)}(\mathbf{r}) \right] , \tag{2.43}$$

$$v_{\text{KS}}^{(1)}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) + e^2 \int d^3r' \frac{n^{(1)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta v_{\text{xc}}(\mathbf{r})}{\delta n} n^{(1)}(\mathbf{r}) . \tag{2.44}$$

Zum Lösen von Gleichung (2.42), müssen die Operatoren $(H_{\text{KS}} - \epsilon_v)$ invertiert werden. Da diese aber Singularitäten besitzen, verwendet man noch die Eigenschaft, daß für ein endliches System immer ein Faktor α existiert, so daß keiner der Operatoren $(H_{\text{KS}} - \epsilon_v - \alpha \mathcal{P}_v)$ singulär wird. Diese Operatoren sind nun invertierbar, und als Gleichung für die gestörte Wellenfunktion folgt

$$\mathcal{P}_c |\psi_v^{(1)}\rangle = -(H_{\text{KS}} - \epsilon_v - \alpha \mathcal{P}_v)^{-1} \mathcal{P}_c v_{\text{KS}}^{(1)} |\psi_v^{(0)}\rangle. \quad (2.45)$$

Dieser Ausdruck kann explizit berechnet werden und liefert die benötigten Kohn-Sham-Wellenfunktionen erster Ordnung.

Es bleibt das Problem, daß in der **dritten Ordnung**, speziell im Ausdruck

$$\sum_v \langle \psi_v^{(1)} | (H_{\text{KS}}^{(1)} - \epsilon_v^{(1)}) | \psi_v^{(1)} \rangle, \quad (2.46)$$

explizit die gestörten Wellenfunktionen und nicht nur deren Leitungsbandprojektionen auftreten. Debernardi und Baroni [Deb94] stellten diesen Term durch Projektionen auf die gestörten Kohn-Sham-Zustände dar:

$$\begin{aligned} \sum_v \langle \psi_v^{(1)} | (H_{\text{KS}}^{(1)} - \epsilon_v^{(1)}) | \psi_v^{(1)} \rangle = \\ \sum_v \langle \psi_v^{(1)} | \mathcal{P}_c H_{\text{KS}}^{(1)} \mathcal{P}_c | \psi_v^{(1)} \rangle - \sum_{vv'} \langle \psi_v^{(1)} | \mathcal{P}_c | \psi_{v'}^{(1)} \rangle \langle \psi_{v'}^{(0)} | H_{\text{KS}}^{(1)} | \psi_v^{(0)} \rangle. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Für die Gesamtenergie ergibt sich dann endgültig folgender Ausdruck :

$$\begin{aligned} E^{(3)} = & \sum_v \left\{ \langle \psi_v^{(0)} | v_{\text{ext}}^{(3)} | \psi_v^{(0)} \rangle + \langle \psi_v^{(1)} | \mathcal{P}_c v_{\text{KS}}^{(1)} \mathcal{P}_c | \psi_v^{(1)} \rangle \right\} \\ & - \sum_{vv'} \langle \psi_v^{(1)} | \mathcal{P}_c | \psi_{v'}^{(1)} \rangle \langle \psi_{v'}^{(0)} | v_{\text{KS}}^{(1)} | \psi_v^{(0)} \rangle \\ & + \sum_v \left\{ \langle \psi_v^{(1)} | \mathcal{P}_c v_{\text{ext}}^{(2)} | \psi_v^{(0)} \rangle + \langle \psi_v^{(0)} | v_{\text{ext}}^{(2)} \mathcal{P}_c | \psi_v^{(1)} \rangle \right\} \\ & + \frac{1}{6} \int d^3r f_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) n^{(1)}(\mathbf{r}) n^{(1)}(\mathbf{r}) n^{(1)}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.48)$$

In dieser Arbeit benötigen wir allerdings nicht die Entwicklung der potentiellen Energie nach nur einem Störparameter, sondern vielmehr nach verschiedenen Störparametern. Durch Symmetrisieren von Ausdruck (2.48) erhält man

$$\frac{\partial^3 E}{\partial \lambda_1 \partial \lambda_2 \partial \lambda_3} = \tilde{E}^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} + \tilde{E}^{\lambda_1 \lambda_3 \lambda_2} + \tilde{E}^{\lambda_2 \lambda_1 \lambda_3} + \tilde{E}^{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_1} + \tilde{E}^{\lambda_3 \lambda_1 \lambda_2} + \tilde{E}^{\lambda_3 \lambda_2 \lambda_1} \quad (2.49)$$

mit

$$\begin{aligned}
\tilde{E}^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} = & \sum_v \left\{ \langle \psi_v^{(0)} | v_{\text{ext}}^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} | \psi_v^{(0)} \rangle + \langle \psi_v^{\lambda_2} | \mathcal{P}_c v_{\text{KS}}^{\lambda_1} \mathcal{P}_c | \psi_v^{\lambda_3} \rangle \right\} \\
& - \sum_{v, v'} \langle \psi_v^{\lambda_2} | \mathcal{P}_c | \psi_{v'}^{\lambda_3} \rangle \langle \psi_{v'}^{(0)} | H_{\text{KS}}^{\lambda_1} | \psi_v^{(0)} \rangle \\
& + \sum_v \left\{ \langle \psi_v^{\lambda_3} | \mathcal{P}_c v_{\text{ext}}^{\lambda_1 \lambda_2} | \psi_v^{(0)} \rangle + \langle \psi_v^{(0)} | v_{\text{ext}}^{\lambda_1 \lambda_2} \mathcal{P}_c | \psi_v^{\lambda_3} \rangle \right\} \\
& + \frac{1}{6} \int d^3r f_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) n^{\lambda_1}(\mathbf{r}) n^{\lambda_2}(\mathbf{r}) n^{\lambda_3}(\mathbf{r}) .
\end{aligned} \tag{2.50}$$

Hier sind die Entwicklungskoeffizienten definiert durch (2.25).

2.5 Korrekturen des anharmonischen Tensors

In einer Phononendispersion von polaren Materialien spalten die longitudinal- und transversal-optischen (LO bzw. TO) Äste in der Nähe des Γ -Punktes auf. Diese Aufspaltung resultiert aus der Kopplung der LO-Phononen an ein elektrisches Feld, welches eine zusätzliche Dichteänderung bewirkt [Res87]. Dies wird im Formalismus der DFPT in zweiter Ordnung durch einen nichtanalytischen Anteil der dynamischen Matrix berücksichtigt.[Bor54] Ebenso muß in dritter Ordnung das Auftreten eines solchen Feldes bei der Berechnung der dynamischen Tensoren beachtet werden. Der entsprechende Beitrag wird nun hergeleitet.

Wir wollen zunächst bei der Entwicklung der potentiellen Energie des Kristalls die Amplituden $E_\alpha(\mathbf{q})$ des makroskopischen Feldes $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ zusätzlich zu den Fouriertransformierten $u_\alpha^\kappa(\mathbf{q})$ der Auslenkungen $\mathbf{u}^\kappa(\mathbf{R})$ berücksichtigen. Explizit verwenden wir hier die Definitionen

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{E}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \tag{2.51}$$

$$\mathbf{u}^\kappa(\mathbf{R}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{u}^\kappa(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}} . \tag{2.52}$$

Zur Vereinfachung der Notation wird im folgenden die Einsteinsche Summenkonvention (für kartesische Koordinaten) verwendet. Für das Potential erhält man damit

$$\begin{aligned}
\Phi = & \sum_{\mathbf{q}} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \kappa'} \Phi_{\alpha\beta}^{\kappa\kappa'}(\mathbf{q}) u_{\alpha}^{\kappa}(\mathbf{q}) u_{\beta}^{\kappa'}(-\mathbf{q}) \right. \\
& + \sum_{\kappa} Z_{\alpha\beta}^{\kappa} u_{\beta}^{\kappa}(\mathbf{q}) E_{\alpha}(-\mathbf{q}) + \frac{1}{2} \varepsilon_{\alpha\beta} E_{\alpha}(\mathbf{q}) E_{\beta}(-\mathbf{q}) \left. \right\} \\
& + \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \left\{ \frac{1}{6} \sum_{\kappa, \kappa', \kappa''} \Phi_{\alpha\beta\gamma}^{\kappa\kappa'\kappa''}(\mathbf{q}, \mathbf{q}', -\mathbf{q} - \mathbf{q}') u_{\alpha}^{\kappa}(\mathbf{q}) u_{\beta}^{\kappa'}(\mathbf{q}') u_{\gamma}^{\kappa''}(-\mathbf{q} - \mathbf{q}') \right. \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \kappa'} M_{\alpha, \beta\gamma}^{\kappa\kappa'}(\mathbf{q}') E_{\alpha}(\mathbf{q}) u_{\beta}^{\kappa}(\mathbf{q}') u_{\gamma}^{\kappa'}(-\mathbf{q} - \mathbf{q}') \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\kappa} P_{\alpha\beta, \gamma}^{\kappa} E_{\alpha}(\mathbf{q}') E_{\beta}(-\mathbf{q} - \mathbf{q}') u_{\gamma}^{\kappa}(\mathbf{q}) \\
& \left. + \frac{1}{6} \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} E_{\alpha}(\mathbf{q}) E_{\beta}(\mathbf{q}') E_{\gamma}(-\mathbf{q} - \mathbf{q}') \right\}. \tag{2.53}
\end{aligned}$$

Die Amplituden des makroskopischen elektrischen Feldes verschwinden für Wellenvektoren, die nicht in der Nähe des Zonenzentrums liegen. Die Dipolmomente zweiter Ordnung entsprechen hier denen für nichtpolare Materialien, so wie sie im Rahmen periodischer Randbedingungen ermittelt werden. Die experimentell gemessenen nichtlinearen Dipolmomente für polare Halbleiter enthalten im Limes $\mathbf{q} \rightarrow 0$ noch zusätzliche nichtanalytische Anteile⁵, die sich ebenfalls innerhalb des hier benutzten Formalismus⁷ ableiten lassen. Wir führen jetzt die Lagrange-Funktion

$$L = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\kappa} m_{\kappa} \dot{u}_{\alpha}^{\kappa}(\mathbf{q}) \dot{u}_{\alpha}^{\kappa}(-\mathbf{q}) - \Phi \tag{2.54}$$

ein, wobei wir das Potential Φ als Funktion der Auslenkungsamplituden $u_{\alpha}(\kappa|\mathbf{q})$ sowie der Fourier-Amplituden des Skalarpotentials $\phi(\mathbf{q})$ anstatt des elektrischen Feldes $E_{\alpha}(\mathbf{q}) = -iq_{\alpha}\phi(\mathbf{q})$ betrachten. Als Euler-Lagrange-Gleichungen erhält man die Bewegungsgleichungen für die atomaren Auslenkungen,

$$m_{\kappa} \ddot{u}_{\alpha}^{\kappa}(\mathbf{q}) = - \frac{\partial \Phi}{\partial u_{\alpha}^{\kappa}(-\mathbf{q})}, \tag{2.55}$$

und

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \phi(\mathbf{q})} = 0. \tag{2.56}$$

⁵Diese Korrekturen werden in dieser Arbeit vernachlässigt, da ihr Einfluß auf die Linienbreiten als sehr gering angenommen wird.

Letztere Gleichung entspricht der Maxwell-Gleichung $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$, mit der dielektrischen Verschiebung \mathbf{D} . Gleichung (2.56) kann iterativ für $\phi(\mathbf{q})$ bis zur zweiten Ordnung in den Auslenkungen $u(\mathbf{q})$ gelöst werden, und man erhält

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{q}) = S(\mathbf{q}) \left\{ -iq_\alpha \sum_{\kappa} Z_{\alpha\beta}^{\kappa} u_{\beta}^{\kappa}(\mathbf{q}) \right. \\ + i \sum_{\mathbf{q}'} \sum_{\kappa, \kappa'} \left[q_\alpha (q_\beta - q'_\beta) P_{\alpha\beta, \mu}^{\kappa} S(\mathbf{q} - \mathbf{q}') (q_\gamma - q'_\gamma) Z_{\gamma\nu}^{\kappa'} \right. \\ + \frac{1}{2} \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} q_\alpha q'_\beta (q_\gamma - q'_\gamma) S(\mathbf{q}') q'_\rho Z_{\rho\mu}^{\kappa} S(\mathbf{q} - \mathbf{q}') (q_\sigma - q'_\sigma) Z_{\sigma\nu}^{\kappa'} \\ \left. \left. - \frac{1}{2} q_\alpha M_{\alpha, \mu\nu}^{\kappa\kappa'}(\mathbf{q}') \right] u_{\mu}^{\kappa}(\mathbf{q}') u_{\nu}^{\kappa'}(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \right\} , \end{aligned} \quad (2.57)$$

wobei $S(\mathbf{q}) = 1/(q_\alpha \varepsilon_{\alpha\beta} q_\beta)$ definiert wurde. Nun kann mit Gleichung (2.56) das makroskopische elektrische Feld aus den Bewegungsgleichungen für die Auslenkungsamplituden (2.55) eliminiert werden, so daß folgt⁶

$$\begin{aligned} m_\kappa \ddot{u}_\alpha(\kappa|\mathbf{q}) = & - \sum_{\kappa'} \overline{\Phi}_{\alpha\beta}^{\kappa\kappa'}(\mathbf{q}) u_{\beta}^{\kappa'}(\mathbf{q}) \\ & - \sum_{\mathbf{q}'} \sum_{\kappa', \kappa''} \overline{\Phi}_{\alpha\beta\gamma}^{\kappa\kappa'\kappa''}(-\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q} - \mathbf{q}') u_{\beta}^{\kappa'}(\mathbf{q}') u_{\gamma}^{\kappa''}(\mathbf{q} - \mathbf{q}') . \end{aligned} \quad (2.58)$$

Falls keiner der Wellenvektoren \mathbf{q}, \mathbf{q}' im Zentrum der Zone liegt, kann man sofort die Kraftkonstanten Φ mit den Kraftkonstanten $\overline{\Phi}$ identifizieren. Für sehr kleine \mathbf{q} -Vektoren dagegen erhält man für die harmonischen Kraftkonstanten den wohlbekannten Ausdruck

$$\overline{\Phi}_{\alpha\beta}^{\kappa\kappa'}(\mathbf{q}) = \Phi_{\alpha\beta}^{\kappa\kappa'}(\mathbf{q}) - q_\mu Z_{\mu\alpha}^{\kappa} S(\mathbf{q}) q_\nu Z_{\nu\beta}^{\kappa'} . \quad (2.59)$$

Es sei darauf hingewiesen, daß der Korrekturterm lediglich von der Richtung des Wellenvektors \mathbf{q} , nicht aber von dessen Betrag abhängt. Für die fouriertransformierten Kraftkonstanten in dritter Ordnung betrachten wir zunächst den Fall, daß beide Wellenvektoren in der Nähe

⁶ Φ bezeichnet immer die direkt aus der DFPT bestimmte Größe, während $\overline{\Phi}$ der gesamten Tensor einschließlich Korrekturterme ist

des Zonenzentrums liegen. In diesem Fall erhält man

$$\begin{aligned}
\bar{\Phi}_{\alpha\beta\gamma}^{\kappa\kappa'\kappa''}(-\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q} - \mathbf{q}') = & \\
& \Phi_{\alpha\beta\gamma}^{\kappa\kappa'\kappa''}(-\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q} - \mathbf{q}') \\
& - Z_{\mu\alpha}^{\kappa} M_{\nu,\beta\gamma}^{\kappa'\kappa''}(\mathbf{0}) q_{\mu} S(\mathbf{q}) q_{\nu} \\
& - M_{\mu,\alpha\beta}^{\kappa\kappa'}(\mathbf{0}) Z_{\nu\gamma}^{\kappa''} q'_{\mu} S(\mathbf{q}') q'_{\nu} \\
& - M_{\mu,\alpha\gamma}^{\kappa\kappa''}(\mathbf{0}) Z_{\nu\beta}^{\kappa'} (q_{\mu} - q'_{\mu}) S(\mathbf{q} - \mathbf{q}') (q_{\nu} - q'_{\nu}) \\
& + P_{\mu\nu,\alpha}^{\kappa} Z_{\rho\beta}^{\kappa'} Z_{\sigma\gamma}^{\kappa''} q'_{\mu} S(\mathbf{q}') q'_{\rho} (q_{\nu} - q'_{\nu}) S(\mathbf{q} - \mathbf{q}') (q_{\sigma} - q'_{\sigma}) \\
& + P_{\mu\nu,\beta}^{\kappa'} Z_{\rho\alpha}^{\kappa} Z_{\sigma\gamma}^{\kappa''} q_{\mu} S(\mathbf{q}) q_{\rho} (q_{\nu} - q'_{\nu}) S(\mathbf{q} - \mathbf{q}') (q_{\sigma} - q'_{\sigma}) \\
& + P_{\mu\nu,\gamma}^{\kappa''} Z_{\rho\alpha}^{\kappa} Z_{\sigma\beta}^{\kappa'} q_{\mu} S(\mathbf{q}) q_{\rho} q'_{\nu} S(\mathbf{q}') q'_{\sigma} \\
& + \chi_{\mu\nu\rho}^{(2)} Z_{\mu'\alpha}^{\kappa} Z_{\nu'\beta}^{\kappa'} Z_{\rho'\gamma}^{\kappa''} q_{\mu} S(\mathbf{q}) q_{\mu'} q_{\nu} S(\mathbf{q}') q_{\nu'} (q_{\rho} - q'_{\rho}) S(\mathbf{q} - \mathbf{q}') (q_{\rho'} - q'_{\rho'}).
\end{aligned} \tag{2.60}$$

Falls nur der Vektor \mathbf{q} in der Nähe des Zonenzentrums liegt, ergibt sich

$$\begin{aligned}
\Phi_{\alpha\beta\gamma}^{\kappa\kappa'\kappa''}(-\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q} - \mathbf{q}') = & \\
& \bar{\Phi}_{\alpha\beta\gamma}^{\kappa\kappa'\kappa''}(-\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q} - \mathbf{q}') - Z_{\mu\alpha}^{\kappa} M_{\nu,\beta\gamma}^{\kappa'\kappa''}(\mathbf{q}) q_{\mu} S(\mathbf{q}) q_{\nu}.
\end{aligned} \tag{2.61}$$

Aus numerischen Gründen beschränken sich DFT-Rechnungen auf Wellenvektoren \mathbf{q} , die durch ein diskretes Netz gegeben sind⁷. Das heißt, die Fourier-transformierten Kraftkonstanten werden entweder für $\mathbf{q} = 0$ oder für \mathbf{q} nicht in der Nähe des Zonenzentrums berechnet. Im ersteren Fall müssen dann die oben angeführten nichtanalytischen Korrekturterme zum Ergebnis addiert werden. Für die III-V-Halbleiter vereinfachen sich aufgrund der T_d -Symmetrie die oben angegebenen Ausdrücke beträchtlich. Hier gilt $S(\mathbf{q}) = 1/(q^2\varepsilon)$ und die Tensoren $(Z_{\alpha\beta}^{\kappa})$, $(P_{\alpha\beta,\gamma}^{\kappa})$, $(\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)})$ und $M_{\mu,\alpha\beta}^{\kappa\kappa'}(\mathbf{q} = 0)$ haben jeweils nur eine unabhängige Komponente Z , P , $\chi^{(2)}$ bzw. M .

Wir haben im Kapitel 1 die anharmonischen Kopplungskoeffizienten Φ_3 definiert (siehe Gleichung (1.9)). Berechnet man die kubischen Kraftkonstanten für die Randbedingung eines verschwindenden makroskopischen elektrischen Feldes, so erhält man nach dem vorhergehenden Abschnitt entsprechende Korrekturen für die Kopplungskoeffizienten polarer Materialien. Da diese Kopplungskoeffizienten in physikalisch relevanten Anwendungen wie beispielsweise der Bestimmung von Phonon-Lebensdauern immer im Zusammenhang mit Phasenraumintegrationen auftreten, lassen wir den Fall, daß beide Wellenvektoren im Zentrum der Zone liegen,

⁷Diese werden durch eine Fourierinterpolation auf beliebige \mathbf{q} -Vektoren ausgeweitet.

aufgrund des geringen Phasenraumgewichts außer Acht.

Dagegen treten für Zerfallsprozesse von Zonenzentrumsphononen ausschließlich solche Koppelungskoeffizienten auf, bei welchen ein Wellenvektor im Zonenzentrum liegt. Im Limes $\mathbf{q} \rightarrow 0$ in der Notation des vorhergehenden Abschnitts erhält man nichtanalytische Korrekturterme $\delta\Phi_3$ zu den in Gleichung (1.9) definierten Koppelungskoeffizienten Φ_3 . Explizit lauten diese

$$\begin{aligned} \delta\Phi_3(-\mathbf{q}j, \mathbf{q}'j', \mathbf{q} - \mathbf{q}'j'') &= \left(\frac{\hbar}{8\omega(-\mathbf{q}|j)} \right)^{\frac{1}{2}} \hat{q}_\mu S(\hat{\mathbf{q}}) \hat{q}_\nu \\ &\times \sum_{\kappa} Z_{\mu\alpha}^{\kappa} \frac{e_{\alpha}(\kappa|-\mathbf{q}j)}{\sqrt{m_{\kappa}}} M_{\nu}(\mathbf{q}'j', -\mathbf{q}'j'') , \end{aligned} \quad (2.62)$$

mit $\lambda = (\mathbf{q}|j)$ wobei wir den Einheitsvektor $\hat{\mathbf{q}} = \mathbf{q}/q$ verwendet haben. Der Koeffizient $M_{\nu}(\mathbf{q}'j', -\mathbf{q}'j'')$ ist hier wie in der Theorie der Zwei-Phononen-Infrarotabsorption nach Gleichung (1.13) definiert. Im Falle zweiatomiger kubischer Kristalle mit einer Bornschen effektiven Ladung Z , wie etwa den III-V-Halbleitern, vereinfacht sich der Ausdruck für die LO-Mode zu

$$\delta\Phi_3(-\mathbf{q}\text{LO}, \mathbf{q}'j', \mathbf{q} - \mathbf{q}'j'') = \pm \left(\frac{\hbar}{8\omega(-\mathbf{q}|\text{LO})} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{ZM_R}{\sqrt{2\varepsilon}} \hat{q}_\nu M_{\nu}(\mathbf{q}'j', -\mathbf{q}'j'') , \quad (2.63)$$

während

$$\delta\Phi_3(-\mathbf{q}\text{TO}, \mathbf{q}'j', \mathbf{q} - \mathbf{q}'j'') = 0 . \quad (2.64)$$

Das Vorzeichen hängt dabei von der Definition des Eigenvektors der langwelligen optischen Mode ab, und $M_R = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$ ist die reduzierte Masse der zwei Atomsorten.

Kapitel 3

Berechnung der Entwicklungskoeffizienten

Ist nun eine theoretische Grundlage für die Bestimmung von Entwicklungskoeffizienten in dritter Ordnung aufgestellt, wollen wir einige davon genauerer Betrachtung unterziehen. Wir beschränken uns dabei jedoch auf diejenigen, welche mit dem Auftreten eines homogenen, makroskopischen elektrischen Feldes einhergehen. Für den Fall der anharmonischen Kraftkonstanten sei auf die Doktorarbeit von Schmitt [Sch99] verwiesen.

Zuerst wenden wir uns den nichtlinearen Dipolkoeffizienten zu. In diesem Zusammenhang wird explizit auf die Schwierigkeit bei der Darstellung des Ortsoperators eingegangen. Die notwendigen technischen Details hierfür werden aufgezeigt. Desweiteren untersuchen wir das Konvergenzverhalten des Tensors.

Für die nichtlinearen Suszeptibilitäten und den Ramantensor geben wir lediglich die Formeln im Rahmen der DFT an. Um diese zu erlangen, wurde eine zum nichtlinearen Dipolkoeffizienten analoge Vorgehensweise benutzt. Die Werte des ersten Tensors vergleichen wir mit Rechnungen von anderen Autoren und experimentellen Daten, während wir bei den Raman-tensoren *Frozen-phonon*-Methoden gegenüberstellen.

3.1 Nichtlineare Dipolkoeffizienten

3.1.1 Theoretische Formulierung

Hauptaugenmerk in dieser Arbeit soll die Implementierung der nichtlinearen Entwicklungskoeffizienten in bereits vorhandene störungstheoretische Programme sein. Im Rahmen der adiabatischen Näherung wird dabei der ionische und der elektronische Anteil getrennt untersucht. Der ionische trägt zu den hier betrachteten Entwicklungskoeffizienten nicht bei, denn

dieser ist von der Form:

$$E^{(\text{ion})} = \frac{e^2}{2} \sum_{\kappa\kappa'} Z_{\kappa} Z_{\kappa'} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}' \frac{1}{|\mathbf{X}^{\kappa}(\mathbf{R}) - \mathbf{X}^{\kappa'}(\mathbf{R}')|} + \sum_{\kappa} Z_{\kappa} \mathbf{E} \cdot \mathbf{X}^{\kappa}(\mathbf{R}) . \quad (3.1)$$

Dabei bezeichnet $\mathbf{X}^{\kappa}(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \boldsymbol{\tau}_{\kappa} + \mathbf{u}^{\kappa}(\mathbf{R})$ die aktuelle Atomposition. Man sieht hieraus sofort, daß der erste Summand, der eine reine Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ionen darstellt, nicht vom elektrischen Feld abhängt und nur in die Kraftkonstanten verschiedener Ordnung eingeht¹. Der zweite Summand, der einen Kristall in einem äußeren Feld \mathbf{E} beschreibt, hängt linear vom elektrischen Feld und zudem von einer Auslenkung ab. In den von uns betrachteten Entwicklungskoeffizienten liefert auch dieser keinen Beitrag, sondern lediglich zu den Bornschen effektiven Ladungen, dort genau die Valenzladung (siehe Abschnitt 2.2.3). Es bleibt also nur der elektronische Term zu berechnen. Dieser wird vollständig durch die Kohn-Sham-Wellenfunktionen und -Hamiltonoperatoren bis zur ersten Ordnung bestimmt². Die Energie dritter Ordnung ist nach Gleichung (2.50) allgemein gegeben. Die drei Störparameter λ sind in diesem Fall ein elektrisches Feld \mathbf{E} und zwei atomare Auslenkungen $\mathbf{u}^{\kappa'}(\mathbf{R}')$ und $\mathbf{u}^{\kappa''}(\mathbf{R}'')$. Das externe Potential setzt sich aus dem Pseudopotential v_{ps} und dem Anteil des elektrischen Feldes $v_{\text{eF}} = e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}$ zusammen. Betrachtet man die Ableitung dieses äußeren Potentials nach dem elektrischen Feld, so erkennt man, daß dies der Ortsoperator ist. Der Erwartungswert von diesem ist allerdings für Blochfunktionen nicht wohldefiniert. Gleichung (2.50) ist aber genau in dieser Darstellung formuliert. Um dieses Problem zu lösen, wird eine alternative Formulierung der DFT in einer Basis von polarisierten Funktionen gezeigt. Schließlich nimmt man die Transformation zu Blochfunktionen vor. Im Falle eines elektrischen Feldes, welches von Null verschieden ist, führt man Wannier-ähnliche Funktionen $|w_{\mathbf{R},v}\rangle$ ein. Dies sind Funktionen bezüglich des Gittervektors \mathbf{R} und des Bandindex v . Dabei ist $|w_{0,v}\rangle$ beliebig in einem Gebiet, das durch eine Kugel mit Radius R_c um den Ursprung gegeben ist, und verschwindet außerhalb dieses Bereiches. Die Funktionen $|w_{\mathbf{R},v}\rangle$ erhält man durch Translation um den Vektor \mathbf{R} . Im allgemeinen sind diese Funktionen nicht orthonormal. Mit diesen Funktionen kann das Funktional für die Gesamtenergie in einem Isolator mit periodischen Randbedingungen in einem elektrischen Feld \mathbf{E} als

$$E[w, \mathbf{E}] = \sum_{v,v'} \sum_{\mathbf{R}} \langle w_{0,v} | H + e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r} | w_{\mathbf{R},v'} \rangle (2\delta_{\mathbf{R},0} \delta_{v,v'} - \langle w_{\mathbf{R},v} | w_{0,v'} \rangle) \quad (3.2)$$

dargestellt werden. In dieser Basis ist der Ortsoperator für jeden endlichen Wert R_c wohldefiniert. Bemerkenswert ist, daß, obwohl den Wannier-ähnlichen $|w_{\mathbf{R},v}\rangle$ keine Orthogonalitätsbedingungen aufgezwungen werden, diese doch im Minimum der Energie fast orthonormal werden.[Mau93, Ord93] In der Basis der Wannier-ähnlichen Funktionen kann ohne

¹Die Berechnung erfolgt hierzu mit der Technik der Ewaldsummation (siehe Referenz [Bor54]).

²Der externe Anteil des Potentials wird allerdings bis einschließlich dritter Ordnung benötigt. Dieser kann aber explizit bestimmt werden.

Beschränkung der Allgemeinheit ein Ausdruck für die Energien verschiedener Ordnungen formuliert werden. Im Falle der dielektrischen Konstanten wurde dies von Fernández *et al.* [Fer98] durchgeführt.

Da aber für die nichtlinearen Dipolkoeffizienten der Fall eines verschwindenden elektrischen Feldes interessiert, wollen wir diesen im weiteren diskutieren. Dazu führt man zuerst den Grenzwert $\mathbf{E} \rightarrow 0$ für das elektrische Feld durch. Dies ermöglicht die lokalisierte Region der Wannier-ähnlichen Funktionen beliebig zu vergrößern und somit den Radius R_c gegen unendlich streben zu lassen. Im Grenzwert werden die Funktionen $|w_{\mathbf{R},v}\rangle$ exakt zu den Wannierfunktionen und genügen den Orthonormalitätsbedingungen

$$\langle w_{\mathbf{R},v}^{(0)} | w_{0,v'}^{(0)} \rangle = \delta_{\mathbf{R},o} \delta_{v,v'} \quad (3.3)$$

für die ungestörten Funktionen $|w_{\mathbf{R},v}^{(0)}\rangle$ sowie für die durch eine beliebige Störung λ gestörte Wellenfunktion $\left| \frac{\partial w_{0,v'}}{\partial \lambda} \right\rangle$

$$\left\langle w_{\mathbf{R},v}^{(0)} \left| \frac{\partial w_{0,v'}}{\partial \lambda} \right\rangle + \left\langle \frac{\partial w_{\mathbf{R},v}}{\partial \lambda} \left| w_{0,v'}^{(0)} \right\rangle = 0. \quad (3.4)$$

Der Grenzübergang wurde von Fernández *et al.* [Fer97] für Gitterkonstanten, Phononenfrequenzen am Γ -Punkt sowie Bornschen effektiven Ladungen untersucht. Mit Hilfe der Wannierfunktionen läßt sich analog zu Gleichung (2.42) wiederum die Sternheimergleichung formulieren. Im folgenden wird dies für ein elektrisches Feld ausgeführt:

$$- \mathcal{Q}_c e r_\alpha |w_{0,v}^{(0)}\rangle = H_{\text{KS}} \mathcal{Q}_c \left| \frac{\partial w_{0,v}}{\partial E_\alpha} \right\rangle - \sum_v \sum_{\mathbf{R}} \mathcal{Q}_c \left| \frac{\partial w_{\mathbf{R},v'}}{\partial E_\alpha} \right\rangle \langle w_{\mathbf{R},v'}^{(0)} | H_{\text{KS}} | w_{o,v}^{(0)} \rangle, \quad (3.5)$$

wobei $\mathcal{Q}_c = 1 - \sum_v \sum_l |w_{l,v}^{(0)}\rangle \langle w_{l,v}^{(0)}|$ der Projektor auf die Leitungsbandzustände ist. Für die durch eine atomare Auslenkung gestörten Wellenfunktionen ergibt sich das analoge Ergebnis. Dies wird hier nicht betrachtet, da es nicht notwendig ist, diese Funktion in einer Basis bestehend aus Wannierfunktionen darzustellen. Für einen Entwicklungsterm dritter Ordnung ergibt sich analog zu Gleichung (2.50)

$$\begin{aligned} \tilde{E}^{E_\alpha, u_{\alpha'}^{\kappa'}(\mathbf{R}'), u_{\alpha''}^{\kappa''}(\mathbf{R}'')} &= \sum_v e \left\langle \frac{\partial w_{o,v}}{\partial u_{\alpha'}^{\kappa'}(\mathbf{R}')} \left| \mathcal{Q}_c r_\alpha + \frac{\partial H_{\text{Hxc}}}{\partial E_\alpha} \mathcal{Q}_c \right| \frac{\partial w_{o,v}}{\partial u_{\alpha''}^{\kappa''}(\mathbf{R}'')} \right\rangle \\ &- \sum_{v,v'} \sum_{\mathbf{R}} e \left\langle \frac{\partial w_{o,v}}{\partial u_{\alpha'}^{\kappa'}(\mathbf{R}')} \left| \mathcal{Q}_c \left| \frac{\partial w_{\mathbf{R},v'}}{\partial u_{\alpha''}^{\kappa''}(\mathbf{R}'')} \right\rangle \right\rangle \left\langle w_{\mathbf{R},v'} \left| r_\alpha + \frac{\partial H_{\text{Hxc}}}{\partial E_\alpha} \right| w_{o,v} \right\rangle \\ &+ \frac{1}{6} \int d^3r f_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial E_\alpha} \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial u_{\alpha'}^{\kappa'}(\mathbf{R}')} \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial u_{\alpha''}^{\kappa''}(\mathbf{R}'')}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Für die weitere Analyse wird lediglich dieser Permutationsterm aus Gleichung (2.49) betrachtet. Denn nur hier und bei der Vertauschung der beiden Auslenkungen tritt das Matrixelement des Ortsoperators auf. Dieser Ausdruck muß nun noch auf eine Basis aus Blochfunktionen transformiert werden. Die weiteren Terme können mit den Ergebnissen von Abschnitt

2.4 unmittelbar in dieser Darstellung formuliert werden.

Die Transformation der Wannierfunktionen erfolgt mit

$$w_{0,v}(\mathbf{r}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d^3k \psi_{\mathbf{k},v}(\mathbf{r}). \quad (3.7)$$

Ersetzt man die partiellen Ableitungen nach den Auslenkungen $u_\alpha^\kappa(\mathbf{R})$ durch periodischen Auslenkungen der Form $u_\alpha^\kappa(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}} u_\alpha^\kappa(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}$ gemäß

$$\frac{\partial}{\partial u_\alpha^\kappa(\mathbf{q})} = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} \frac{\partial}{\partial u_\alpha^\kappa(\mathbf{R})}, \quad (3.8)$$

kann man direkt die fouriertransformierten Dipolmomente, welche in Gleichung (1.14) definiert sind, berechnen. Aufgrund der Impulserhaltung muß dabei die Summe der beiden \mathbf{q} -Vektoren Null ergeben³. Verwendet man für die Blochfunktionen zusätzlich die Beziehung

$$r_\alpha \psi_{\mathbf{k},v} = - \left(\frac{i\partial}{\partial k_\alpha} \right) \psi_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left(\frac{i\partial}{\partial k_\alpha} \right) u_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3.9)$$

kann man aus Gleichung (3.6) teilweise den Ortsoperator eliminieren. Analoges gilt für die gestörten Wellenfunktionen, da diese wiederum Blochfunktionen sind, allerdings mit den Wellenvektor $\mathbf{k}+\mathbf{q}$. In diesem Ausdruck werden zusätzlich zu den Blochfunktionen $\psi_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ und $\frac{\partial \psi_{v\mathbf{k}}}{\partial u_\alpha^\kappa(\mathbf{q})}(\mathbf{r})$ ihre periodischen Anteile $u_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \cdot e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ und $\frac{\partial u_{v\mathbf{k}}}{\partial u_\alpha^\kappa(\mathbf{q})}(\mathbf{r}) = \frac{\partial \psi_{v\mathbf{k}}}{\partial u_\alpha^\kappa(\mathbf{q})}(\mathbf{r}) \cdot e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}}$ verwendet. Dies entspricht den Implementierungen in den vorhandenen Programmen, da hier nicht die Kohn-Sham-Gleichung (2.3), sondern vielmehr

$$H(\mathbf{k})u_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{v\mathbf{k}}u_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3.10)$$

mit $H(\mathbf{k}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} H e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, gelöst wird. Durch diese Transformation wird das Eigenwertproblem auf einen \mathbf{k} -abhängigen Hamiltonoperator mit \mathbf{k} -unabhängigen Randbedingungen abgebildet. Dabei sind alle Eigenzustände Elemente eines Hilbertraums, oder anders gesagt, sie erfahren alle die gleichen Parameter-unabhängigen Randbedingungen.

Die Anteile mit den Blochfunktionen tragen bei der Anwendung von Gleichung (3.9) in (3.6) nicht bei. Dies wurde von Blount [Blo62] gezeigt, bzw. Blochfunktionen stehen auf ihren Ableitungen nach \mathbf{k} senkrecht. Dies ist nicht so bei ihren periodischen Anteilen.

Mit Hilfe von

$$\left\langle x \left| \frac{\partial}{\partial k_\alpha} \right| y \right\rangle |z\rangle = \langle x|y\rangle \frac{\partial}{\partial k_\alpha} |z\rangle + |z\rangle \frac{\partial}{\partial k_\alpha} \langle x|y\rangle - \frac{\partial}{\partial k_\alpha} (|z\rangle \langle x|) |y\rangle \quad (3.11)$$

³Dies folgt auch aus der Translationssymmetrie des nichtlinearen Dipolkoeffizienten bezüglich der Gittervektoren.

läßt sich

$$\left(\delta_{v,v'} \frac{\partial}{\partial k_\alpha} - \left\langle u_{v'\mathbf{k}} \left| \frac{\partial}{\partial k_\alpha} \right| u_{v\mathbf{k}} \right\rangle \right) \left| \frac{\partial u_{v'\mathbf{k}}}{\partial \lambda} \right\rangle = \left(\frac{\partial}{\partial k_\alpha} \left| \frac{\partial u_{v'\mathbf{k}}}{\partial \lambda} \right\rangle \langle u_{v'\mathbf{k}} | \right) | u_{v\mathbf{k}} \rangle \quad (3.12)$$

zusammenfassen. Dieser Schritt ist sehr entscheidend, denn die so ermittelte Formulierung ist eichinvariant bezüglich unitärer Transformationen, wie weiter unten ausführlich gezeigt wird.

Durch zusätzliches Verwenden der Zeitumkehrsymmetrie von Blochfunktionen erhält man nach einigen Umformungen für den gesamten nichtlinearen Dipolkoeffizienten

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Omega} Z_{\alpha\alpha'\alpha''}^{\kappa'\kappa''}(\mathbf{q}) = & \sum_v \int_{\text{BZ}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left(4 \left\langle \frac{\partial u_{v\mathbf{k}}}{\partial E_\alpha} \left| \mathcal{P}_c \frac{\partial v_{\text{KS}}}{\partial u_{\alpha'}^{\kappa'}(-\mathbf{q})} \mathcal{P}_c \right| \frac{\partial u_{v\mathbf{k}}}{\partial u_{\alpha''}^{\kappa''}(\mathbf{q})} \right\rangle \right. \\ & \left. + 2 \left\langle \frac{\partial u_{v\mathbf{k}}}{\partial u_{\alpha'}^{\kappa'}(\mathbf{q})} \left| \mathcal{P}_c \frac{\partial v_{\text{Hxc}}}{\partial E_\alpha} \mathcal{P}_c \right| \frac{\partial u_{v\mathbf{k}}}{\partial u_{\alpha''}^{\kappa''}(\mathbf{q})} \right\rangle \right) \\ & - \sum_{vv'} \int_{\text{BZ}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left(4 \left\langle \frac{\partial u_{v\mathbf{k}}}{\partial E_\alpha} \left| \mathcal{P}_c \right| \frac{\partial u_{v'\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{\partial u_{\alpha'}^{\kappa'}(-\mathbf{q})} \right\rangle \left\langle u_{v'\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(0)} \left| \frac{v_{\text{KS}}}{u_{\alpha''}^{\kappa''}(\mathbf{q})} \right| u_{v\mathbf{k}}^{(0)} \right\rangle \right. \\ & \left. + 2 \left\langle \frac{\partial u_{v\mathbf{k}}}{\partial u_{\alpha'}^{\kappa'}(\mathbf{q})} \left| \mathcal{P}_c \right| \frac{\partial u_{v'\mathbf{k}}}{\partial u_{\alpha''}^{\kappa''}(\mathbf{q})} \right\rangle \left\langle u_{v\mathbf{k}}^{(0)} \left| \frac{\partial v_{\text{Hxc}}}{\partial E_\alpha} \right| u_{v\mathbf{k}}^{(0)} \right\rangle \right) \\ & + \delta_{\kappa,\kappa'} 4 \sum_v \int_{\text{BZ}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\langle \frac{\partial u_{v\mathbf{k}}}{\partial E_\alpha} \left| \frac{\partial^2 v_{\text{ext}}}{\partial u_{\alpha'}^{\kappa'}(\mathbf{q}=0) \partial u_{\alpha''}^{\kappa''}(\mathbf{q}=0)} \right| u_{v\mathbf{k}}^{(0)} \right\rangle \\ & + 2 \sum_{vv'} \int_{\text{BZ}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\langle u_{v\mathbf{k}} \left| \frac{ie\partial}{\partial k_\alpha} \left(\left| u_{v'\mathbf{k}} \right\rangle \left\langle \frac{\partial u_{v'\mathbf{k}}}{\partial u_{\alpha'}^{\kappa'}(\mathbf{q})} \mathcal{P}_c \right| \mathcal{P}_c \right) \right| \frac{\partial u_{v\mathbf{k}}}{\partial u_{\alpha''}^{\kappa''}(\mathbf{q})} \right\rangle \\ & + \frac{1}{2} \int d^3r f_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial E_\alpha} \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial u_{\alpha'}^{\kappa'}(-\mathbf{q})} \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial u_{\alpha''}^{\kappa''}(\mathbf{q})} + \Pi \left\{ \left(u_{\alpha'}^{\kappa'}(\mathbf{q}) \right), \left(u_{\alpha''}^{\kappa''}(-\mathbf{q}) \right) \right\} . \end{aligned} \quad (3.13)$$

Dabei bezeichnet $\Pi \left\{ \left(u_{\alpha'}^{\kappa'}(\mathbf{q}) \right), \left(u_{\alpha''}^{\kappa''}(-\mathbf{q}) \right) \right\}$ die gleichen Terme mit der Permutation der beiden Auslenkungen.

Anstelle dieses Weges kann man auch direkt mit den gleichen Überlegungen den Hamiltonoperator auf die periodischen Anteile der Wellenfunktionen transformieren. Dabei geht man von polarisierten Wannierfunktionen $w^{\mathbf{E}}$ aus und benützt zusätzlich noch die Polarisation \mathbf{P} , um die Gesamtenergie E zu formulieren,

$$E[\{w^{\mathbf{E}}\}, \mathbf{E}] = E^{(0)}[\{w^{\mathbf{E}}\}] - \Omega \mathbf{E} \cdot \mathbf{P} , \quad (3.14)$$

wobei $E^{(0)}$ der Energie ohne äußeres elektrisches Feld entspricht. Die Form dieses Funktionals wurde von Nunes und Vanderbilt [Nun94] hergeleitet. Nunes und Gonze [Nun01] haben

gezeigt, daß sich hiermit für den Hamiltonian aus Gleichung (3.10)

$$H(\mathbf{k}) = H^{(0)}(\mathbf{k}) + \mathbf{E} \left(ie \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \right) \quad (3.15)$$

ergibt. Mit dieser Darstellung erhält man mit Hilfe von Gleichung (2.50) sofort die oben angegebene Form des Dipolmoments zweiter Ordnung.

Die Berechnung der Integrale erfolgt mit der Methode der speziellen Punkte nach Monkhorst-Pack [Mon76]. Dabei wird die Brillouin-Zone äquidistant in Richtung der reziproken Gittervektoren aufgeteilt. Es gilt $\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d^3k \rightarrow \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}}$. Besonderes Augenmerk sei auf den Term in der vorletzten Zeile von Gleichung (3.13) gelenkt. Die Diskretisierung dieses Ausdrucks bereitet aus folgendem Grund Schwierigkeiten. Es ist eine genaue Untersuchung der Phasenbeziehung der einzelnen Blochfunktionen durchzuführen. Es muß gezeigt werden, daß nach der Diskretisierung und im Übergang zu dem Differential der gesamte Term unter unitären Transformationen invariant ist, welche die Leitungs- und Valenzbänder getrennt lassen. Dazu folgen einige Betrachtungen.

Sei zunächst \mathbf{b} ein Vektor, der je zwei nächste \mathbf{k} -Punkte miteinander verbindet. Wähle nun ein Gewicht w_b , so daß

$$\sum_{\mathbf{b}} w_b b_\alpha b_\beta = \delta_{\alpha\beta} \quad (3.16)$$

gilt. Dann kann der Gradient für eine nach \mathbf{k} differenzierbare Funktion $f(\mathbf{k})$ mittels

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} f(\mathbf{k}) \cong \sum_{\mathbf{b}} w_b \mathbf{b} [f(\mathbf{k} + \mathbf{b}) - f(\mathbf{k})]. \quad (3.17)$$

genähert werden.[Mar97c] Dabei soll immer $\frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} = (\frac{\partial}{\partial k_1}, \frac{\partial}{\partial k_2}, \frac{\partial}{\partial k_3})$ gelten. Diese Formel wurde bereits bei der Bestimmung der Polarisation in Gleichung (2.20) verwendet und stellte sich als eine gute Diskretisierung der Ableitung heraus. Im folgenden soll zusätzlich gezeigt werden, daß hier auch die Länge der Vektoren \mathbf{b} beliebig gewählt werden kann, während im Falle der Polarisationsberechnung genau der Abstand der \mathbf{k} -Punkte genommen werden muß. Setzt man dies in den sechsten Term von Gleichung (3.13) ein, so ergibt sich bei dem Übergang zum Integral

$$\begin{aligned} & \frac{2}{N} i \sum_b w_b \mathbf{b} \sum_{vv'} \sum_{\mathbf{k}} \left\langle u_{v\mathbf{k}} | u_{v'\mathbf{k}+\mathbf{b}} \right\rangle \left\langle \frac{\partial u_{v'\mathbf{k}+\mathbf{b}}}{\partial u_{\alpha'}^{\kappa'}(\mathbf{q})} \middle| \frac{\partial u_{v\mathbf{k}}}{\partial u_{\alpha''}^{\kappa''}(\mathbf{q})} \right\rangle \longrightarrow \\ & \longrightarrow \frac{2V}{(2\pi)^3} \sum_{vv'} \int_{\text{BZ}} d^3k \left\langle u_{v\mathbf{k}} \middle| \frac{i\partial}{\partial \mathbf{k}} \left(\left| u_{v'\mathbf{k}} \right\rangle \left\langle \frac{\partial u_{v'\mathbf{k}}}{\partial u_{\alpha'}^{\kappa'}(\mathbf{q})} \right| \right) \middle| \frac{\partial u_{v\mathbf{k}}}{\partial u_{\alpha''}^{\kappa''}(\mathbf{q})} \right\rangle \end{aligned} \quad \text{mit } b \rightarrow 0. \quad (3.18)$$

In dieser Formel sind beide Seiten nicht von den einzelnen, willkürlichen Phasen der Blochfunktionen abhängig. Dies ist mit folgender Überlegung leicht einzusehen. Alle äquivalenten Ausdrücke der Blochfunktionen sind für ein isoliertes Band gegeben durch

$$|u_{v\mathbf{k}}\rangle \rightarrow e^{i\varphi_{\mathbf{k}}} |u_{v\mathbf{k}}\rangle. \quad (3.19)$$

Treten nun noch Überschneidungen oder Entartungen der einzelnen Bänder untereinander auf, so ergibt sich allgemein

$$|u_{v\mathbf{k}}\rangle \rightarrow \sum_{v'} U_{vv'}(\mathbf{k}) |u_{v'\mathbf{k}}\rangle, \quad (3.20)$$

wobei die Matrix \mathbf{U} unitär ist. Gleichung (3.19) folgt sofort, wenn $U_{vv'}$ diagonal ist. Für die gestörten Zustandsvektoren ist dies gleichbedeutend mit

$$\left| \frac{\partial u_{v\mathbf{k}}}{\partial u_{\alpha}^{\kappa}(\mathbf{q})} \right\rangle \rightarrow \sum_{v'} U_{vv'}(\mathbf{k}) \left| \frac{\partial u_{v'\mathbf{k}}}{\partial u_{\alpha}^{\kappa}(\mathbf{q})} \right\rangle. \quad (3.21)$$

Denn durch die störungstheoretische Entwicklung der gestörten Zustandsvektoren nach den ungestörten ergibt sich aus Gleichung (2.36)

$$\left| \frac{\partial u_{v\mathbf{k}}}{\partial u_{\alpha}^{\kappa}(\mathbf{q})} \right\rangle = \sum_c |u_{c\mathbf{k}}\rangle \frac{\left\langle u_{c\mathbf{k}} \left| \frac{\partial H}{\partial u_{\alpha}^{\kappa}(\mathbf{q})} \right| u_{v\mathbf{k}} \right\rangle}{\varepsilon_c - \varepsilon_v} \quad (3.22)$$

$$\rightarrow \sum_c \sum_{c'} U_{cc'} |u_{c'\mathbf{k}}\rangle \frac{\left\langle u_{c'\mathbf{k}} \left| U_{cc'}^{\dagger} \frac{\partial H}{\partial u_{\alpha}^{\kappa}(\mathbf{q})} \sum_{v'} U_{vv'} \right| u_{v'\mathbf{k}} \right\rangle}{\varepsilon_c - \varepsilon_v} \quad (3.23)$$

$$= \sum_{v'} U_{vv'} \sum_c |u_{c\mathbf{k}}\rangle \frac{\left\langle u_{c\mathbf{k}} \left| \frac{\partial H}{\partial u_{\alpha}^{\kappa}(\mathbf{q})} \right| u_{v'\mathbf{k}} \right\rangle}{\varepsilon_c - \varepsilon_v}. \quad (3.24)$$

Damit ist klar, daß

$$|u_{v\mathbf{k}}\rangle \left\langle \frac{\partial u_{v\mathbf{k}}}{\partial u_{\alpha'}^{\kappa'}(\mathbf{q})} \right| = \sum_{v'} U_{vv'} |u_{v'\mathbf{k}}\rangle \left\langle \frac{\partial u_{v'\mathbf{k}}}{\partial u_{\alpha'}^{\kappa'}(\mathbf{q})} \right| U_{v'v}^{\dagger} \quad (3.25)$$

gilt. Man sieht aus dieser Gleichung, daß Formel (3.18) nicht von unitären Transformationen abhängig ist, da die Ableitung $\frac{\partial}{\partial \mathbf{k}}$ nur auf einen eichinvarianten Ausdruck angewandt wird und die äußeren Transformationen sich selbstverständlich ebenfalls wegheben. Desweiteren ist dies auch für die Formel für die finiten Differenzen sofort ersichtlich. Bei welcher es nicht einmal auf die Länge der \mathbf{b} -Vektoren ankommt, da hier die Phasen, bzw. unitären Matrizen immer paarweise auftreten. Dies ist ein großer Gegensatz zur Berechnung der Polarisierung, da dort die Länge durch den \mathbf{k} -Punktesatz vorgeschrieben war. Die \mathbf{b} -Vektoren mußten exakt die Differenzvektoren des \mathbf{k} -Punktesatzes sein, da sich nur so eine eindeutige Gesamtphase eines Weges zwischen zwei äquivalenten Punkten ergibt. Es wurde somit eine eichinvariante Form des Matrixelements gefunden.

3.1.2 Konvergenzverhalten

Im folgendem wird das Konvergenzverhalten des nichtlinearen Dipolkoeffizienten untersucht. Dies soll am Beispiel von Silizium, welches unter Normalbedingungen in der Diamantstruktur kristallisiert, dargestellt werden. Dabei interessieren vor allem die Anzahl der \mathbf{k} -Punkte sowie die Gestalt der Vektoren \mathbf{b} , welche die Ableitungen beschreiben. Als Abschneideenergie wurde $E_{\text{cut}} = 24$ Ry gewählt. Dies stellte sich bei Testrechnungen als ausreichend heraus. Im Falle eines fcc-Gitters hat das reziproke Gitter eine bcc-Struktur, in der es acht nächste Nachbarn gibt. Die zugehörigen \mathbf{b} -Vektoren ergeben sich zu $\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a_0 N}(1, 1, 1)$, $\mathbf{b}_2 = a \frac{2\pi}{a_0 N}(-1, 1, 1)$, $\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a_0 N}(1, -1, 1)$, $\mathbf{b}_4 = \frac{2\pi}{a_0 N}(1, 1, -1)$ und den entsprechenden negativen Vektoren. Dabei bezeichnet a_0 die Gitterkonstante und N den \mathbf{k} -Punkte-Satz. Es wird hier immer ein regelmäßiges Netz verwendet, d.h. in alle Richtungen gibt es die gleiche Anzahl N von \mathbf{k} -Punkten. Der dazugehörige Gewichtungsfaktor ist dann nach Gleichung (3.16) als $w_b = 3/(8b^2)$ bestimmt. In der praktischen Implementierung wird ein \mathbf{k} -Punkte-Satz gewählt, der nach dem Verfahren von Monkhorst und Pack [Mon76] bestimmt wird. Jeder von diesen Punkten erhält bei der Summation ein Gewicht $w_{\mathbf{k}}$. Zusätzlich werden zu jedem \mathbf{k} -Punkt acht weitere Punkte mit folgenden Eigenschaften bestimmt:

- Die zusätzlichen Punkte liegen in den Richtungen der nächsten Nachbarn.
- Sie besitzen alle dieselbe, aber beliebig wählbare Entfernung vom ursprünglichen \mathbf{k} -Punkt.
- Die Differenzenvektoren \mathbf{b} genügen Gleichung (3.16) mit entsprechenden Gewichten w_b .
- Sie tragen nicht zur \mathbf{k} -Punkt-Summation bei.

Für einen Satz bestehend aus $8 \times 8 \times 8$ \mathbf{k} -Punkten, das sind 60 \mathbf{k} -Punkte in der irreduziblen Brillouin-Zone, soll das Verhalten der Diskretisierung der Ableitung in dem Matrixelement (3.18) bezüglich der Länge b der Differenzenvektoren \mathbf{b} untersucht werden. Als \mathbf{q} -Vektor wurde dabei der X-Punkt gewählt. Aufgrund der Symmetrie der Diamantstruktur hat das Matrixelement nur drei voneinander unterschiedliche Einträge. Das Ergebnis für einige Längen b ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Man erkennt hierbei ein deutliches Plateau angefangen von einer Länge $1 \cdot 10^{-2} \cdot \sqrt{3} \cdot \frac{2\pi}{a_0}$ bis $1 \cdot 10^{-4} \cdot \sqrt{3} \cdot \frac{2\pi}{a_0}$. In diesem Bereich wird die Ableitung gut durch die Formel (3.17) beschrieben. Die Abweichung bei kleineren Längen b ist allein auf die Numerik zurückzuführen.

Als nächstes soll bei festgesetzter Länge b auf $0.002 \cdot \sqrt{3} \cdot \frac{2\pi}{a_0}$ das Konvergenzverhalten bezüglich der Anzahl der \mathbf{k} -Punkte untersucht werden. Es wird jetzt der gesamte Dipolkoeffizient betrachtet, da hier jeder einzelne Term zur Konvergenz beiträgt. Das Ergebnis ist in Abbildung

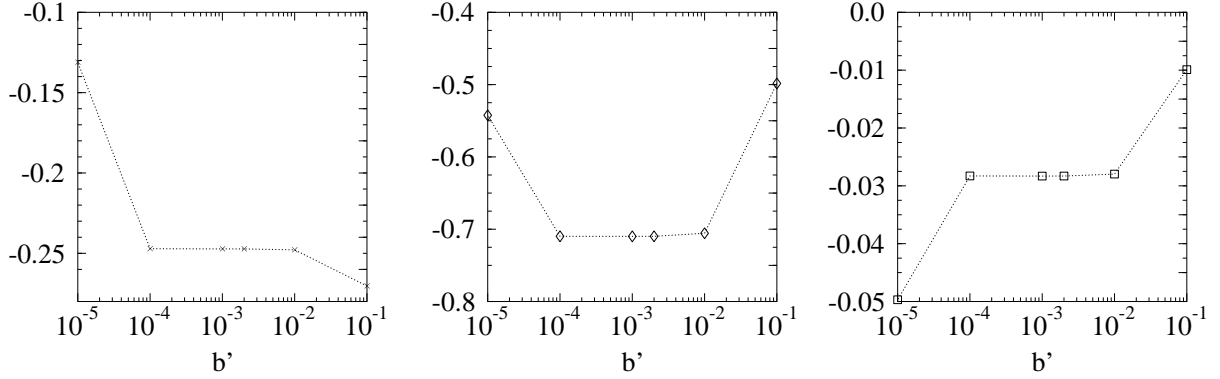


Abb. 3.1: Konvergenz des Matrixelements (3.18) bezüglich der Länge b . Dargestellt sind die drei unterschiedlichen, von Null verschiedenen Einträge am X-Punkt. Die Vektoren \mathbf{b} sind durch $b' \cdot (1, 1, 1) \cdot \frac{2\pi}{a_0}$ gegeben. Die Einheit des Matrixelements ist $\text{eV}/a_{\text{Bohr}}$.

3.2 aufgetragen. Hier erkennt man, daß die Werte des Dipolkoeffizienten ab einem Satz von $6 \times 6 \times 6$ \mathbf{k} -Punkten nur noch geringe Abweichungen zu Rechnungen bei größeren Netzen aufweisen.

Als sichere Konvergenzparameter wählen wir aufgrund dieser Überlegungen eine Länge der \mathbf{b} -Vektoren von $0.002 \cdot \sqrt{3} \cdot \frac{2\pi}{a_0}$ und einen Satz bestehend aus $8 \times 8 \times 8$ \mathbf{k} -Punkten.

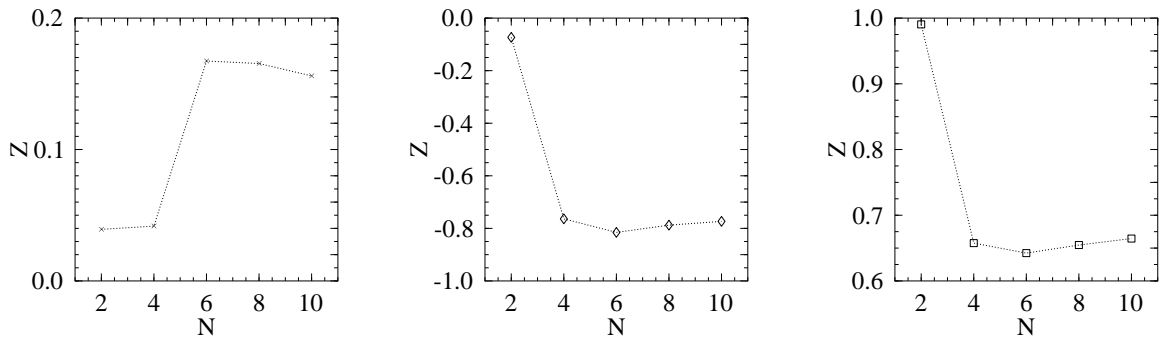


Abb. 3.2: Konvergenz des gesamten Dipolkoeffizienten Z bezüglich der \mathbf{k} -Punkte. Dargestellt sind die drei unterschiedlichen, von Null verschiedenen Einträge am X-Punkt. Die x-Achse bezeichnet dabei das entsprechende Monkhorst-Pack-Gitter $N \times N \times N$. Die Einheit des Dipolkoeffizienten ist $\text{eV}/a_{\text{Bohr}}$.

3.2 Nichtlineare Suszeptibilitäten

Die ersten quantitativen Ergebnisse stellen wir im folgenden für die statischen, nichtlinearen Suszeptibilitäten vor. Diese sind nach der Definition aus Gleichung (1.18) die dritten Ableitungen der Gesamtenergie nach einem homogenen, makroskopischen elektrischen Feld. Die Berechnung erfolgt hier ebenfalls über Gleichung (2.48). Dabei führen zum Abschnitt 3.1.1 analoge Überlegungen zu folgendem endgültigen Ausdruck:

$$\begin{aligned}
\frac{3}{\Omega} \varepsilon_0 \chi_{\alpha\alpha'\alpha''}^{(2)} = & \\
& + 2 \sum_v \int_{\text{BZ}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\langle \frac{\partial \psi_{v\mathbf{k}}}{\partial \mathcal{E}_\alpha} \left| \mathcal{P}_c \frac{\partial v_{\text{Hxc}}}{\partial \mathcal{E}_{\alpha'}} \mathcal{P}_c \right| \frac{\partial \psi_{v\mathbf{k}}}{\partial \mathcal{E}_{\alpha''}} \right\rangle \\
& - 2 \sum_v \int_{\text{BZ}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\langle \frac{\partial \psi_{v\mathbf{k}}}{\partial \mathcal{E}_\alpha} \left| \mathcal{P}_c \right| \frac{\partial \psi_{v\mathbf{k}}}{\partial \mathcal{E}_{\alpha'}} \right\rangle \left\langle \psi_{v\mathbf{k}}^{(0)} \left| \frac{\partial v_{\text{Hxc}}}{\partial \mathcal{E}_{\alpha''}} \right| \psi_{v\mathbf{k}}^{(0)} \right\rangle \\
& + 2 \sum_{vv'} \int_{\text{BZ}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\langle u_{v\mathbf{k}} \left| \frac{ie\partial}{\partial k_\alpha} \left(\left| u_{v'\mathbf{k}} \right\rangle \left\langle \frac{\partial u_{v'\mathbf{k}}}{\partial E_{\alpha'}} \right| \mathcal{P}_c \right) \mathcal{P}_c \right| \frac{\partial u_{v\mathbf{k}}}{\partial E_{\alpha''}} \right\rangle \\
& + \frac{1}{6} \int d^3r f_{xc}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \mathcal{E}_\alpha} \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \mathcal{E}_{\alpha'}} \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \mathcal{E}_{\alpha''}} + \Pi\{\alpha, \alpha', \alpha''\} .
\end{aligned} \tag{3.26}$$

Dabei bezeichnet $\Pi\{\alpha, \alpha', \alpha''\}$ die entsprechenden fünf Terme mit den Permutationen der Indizes α, α' und α'' . Für die numerische Behandlung dieses Ausdruckes ergeben zu den nichtlinearen Dipolkoeffizienten (siehe Abschnitt 3.1.2) analoge Untersuchungen das gleiche Konvergenzschema.

Als Anwendung wurden nichtlineare Suszeptibilitäten für III-V-Halbleiter bestimmt. Aufgrund der kubischen Symmetrie dieser Materialien, welche alle in Zinkblendestruktur kristallisieren, kann die nichtlineare Suszeptibilität hier durch einen Skalar beschrieben werden:

$$\chi_{\alpha\alpha'\alpha''}^{(2)} = \chi^{(2)} |\epsilon_{\alpha\alpha'\alpha''}|, \tag{3.27}$$

mit dem Levi-Civita-Tensor ϵ . In den Elementhalbleitern der vierten Hauptgruppe, die in der Diamantstruktur kristallisieren, verschwindet $\chi^{(2)}$ aufgrund der Inversionssymmetrie.

Bei unseren Berechnungen wurde eine Abschneideenergie von $E_{\text{cut}} = 24$ Ry verwendet. Der spezielle Satz von \mathbf{k} -Punkten wurde nach dem Verfahren von Monkhorst-Pack [Mon76] konstruiert, verwendet wurde ein $8 \times 8 \times 8$ Netz. Für die Auswertung der Ableitungen wurden Differenzenvektoren der Länge $0.002 \cdot \frac{2\pi}{a_0} \sqrt{3}$ benutzt. Durch diese Wahl ist eine gute Konvergenz der Ergebnisse gewährleistet. In Tabelle 3.1 sind die ermittelten Werte dargestellt. Diesen gegenübergestellt sind Rechnungen von verschiedenen Autoren und experimentelle

Daten. Auffallend sind hier die großen Abweichungen der theoretischen Werte untereinander sowie zu den experimentellen. Es sollen nun kurz die jeweiligen Theorien vorgestellt werden und die unterschiedlichen Ergebnisse diskutiert werden.

	Diese Arbeit	Rechn.[Cor96]	Rechn.[Lev91a]				Rechn.[Aul96]			Exp.
AlP	41	39		42	48	28	30			
AlAs	64	64		68	78	42	48			
AlSb	189	146								98
GaP	39	68	83	66	118	42	70	129	75	74
GaAs	148	158	205	186	338	90	172	354	172	197
GaSb	427	433	617							838
InP	142	105	145							287
InAs	296	191								838
InSb	616	407	957							1120

Tab. 3.1: Nichtlineare Suszeptibilitäten $\chi^{(2)}$. Die Einheit ist pm/V. Die Rechnungen von Dal Corso [Cor96] wurden mittels des $(2n+1)$ -Theorems durchgeführt. Dabei wurden in der rechten Spalte Pseudopotentiale mit NLCC verwendet. Levine und Allan [Lev91a] ermittelten sie aus der Bandstruktur. Dabei verwendeten sie in den Spalten eins und drei die unter Verwendung der LDA-Näherung bestimmten Gitterkonstanten. Die Werte der beiden anderen Spalten sind bei den experimentellen bestimmt. Die beiden Daten rechts wurden durch zusätzliche Verwendung eines scissor-Operators berechnet. Die Rechnungen von Aulbur et al. [Aul96] sind von links nach rechts mittels DFT ohne Korrekturen, mit scissor-Operator und mittel einer abgeschätzten Theorie (siehe Text) erzielt worden. Die experimentellen Werte sind aus [Sin86] entnommen, mit Ausnahme von GaP und GaAs, welche aus [Rob92] sind.

Dal Corso et al. [Cor96] berechneten die nichtlinearen Suszeptibilitäten auf den gleichen Weg [Cor94a] wie in dieser Arbeit. Insgesamt betrachtet sind die Ergebnisse sehr ähnlich. Die größeren Abweichungen bei den Indium-Verbindungen werden auf verschiedene Pseudopotentiale zurückgeführt. Während in dieser Arbeit die Pseudopotential nach dem Verfahren von Barth-Car [Bar] verwendet wurden, konstruierten Dal Corso et al. ihre auf die von Bachelet-Hamann-Schlüter [Bac82] aufgezeigte Weise. Da hier die gleiche Methode der Berechnung angewendet wurde, ist deutlich zu erkennen, daß die nichtlinearen Suszeptilitäten sehr sensibel auf die verwendeten Pseudopotentiale reagieren. Um diese Abhängigkeit genauer zu untersuchen, wäre es wünschenswert, sog. *All-electron*-Rechnungen durchzuführen. Dabei wird nicht auf ein Pseudopotential zurückgegriffen, sondern alle Elektronen werden im Kernpotential behandelt. In den entsprechenden Programmen wird allerdings eine Kombination von

ebenen Wellen und lokalisierten Orbitalen als Basissatz gewählt. Derartige Rechnungen sind nach unserem Wissen noch nicht durchgeführt worden. Im Vergleich zu den experimentellen Werten sind die Abweichungen der Rechnungen untereinander sehr gering. Eine deutliche Verbesserung wurde von Dal Corso *et al.* durch Verwendung von nichtlinearen Rumpfkorrekturen (NLCC) [Lou82] erzielt. Der Grund hierfür liegt in der *frozen-core-approximation*. Dadurch wird explizit eine Polarisierung der Ionenrümpfe ausgeschlossen. Dennoch wird oftmals aber gerade durch Verwendung der NLCC in Rechnungen dieser Effekt erreicht. Darin wird der Grund gesehen, daß bei den Indium-Verbindungen die Werte mit NLCC deutliche Verbesserungen in Richtung auf die experimentellen Werte hin liefern.

Weitere Berechnungen von nichtlinearen optischen Effekten wurden von Levine und Allan [Lev91a] durchgeführt. Dabei wurden die linearen und nichtlinearen Suszeptibilitäten aus der Bandstruktur bestimmt. Der Nachteil dieser Methode liegt zum einen in der Notwendigkeit der gestörten Wellenfunktionen zweiter Ordnung und zum anderen in der Summation über alle. Diese ist numerisch äußerst aufwendig und besitzt ein schlechtes Konvergenzverhalten. Die genaue Beschreibung der Methode ist in Levine und Allan [Lev91b] angegeben. Zu beachten ist dabei, daß bei dieser Vorgehensweise explizit die Leitungsbandzustände eingehen. Allerdings wird die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsbänder in LDA-Rechnungen unterschätzt. Dies kann durch die sog. GW-Näherung von Hedin [Hed65] verbessert werden. Eine Möglichkeit, diese in die Störungstheorie einzubringen, ist die Beschreibung der unabhängigen Quasiteilchen mit einer zusätzlichen Selbstenergie $\Sigma_{\mathbf{k}}$, die in Form eines *scissor*-Operator wirkt.[Lev89] Der Hamiltonian wird dann zu

$$H_{\mathbf{k}} = H_{\mathbf{k}}^{\text{LDA}} + \Sigma_{\mathbf{k}} = H_{\mathbf{k}}^{\text{LDA}} + \Delta_{\mathbf{k}} \mathcal{P}_{c\mathbf{k}}, \quad (3.28)$$

mit $\mathcal{P}_{c\mathbf{k}}$ dem Projektionsoperator auf die Leitungsbandzustände wie in Gleichung (2.41) angegeben. Dabei wird $\Delta_{\mathbf{k}}$ so gewählt, daß die Bandlücke der LDA-Rechnungen mit der durch die GW-Näherung ermittelten übereinstimmt. Es zeigt sich hier bereits eine wesentliche Verbesserung hinsichtlich der berechneten Dielektrizitätskonstanten, deren Werte in LDA-Rechnungen um etwa 10% von experimentellen Werten abweicht.[Lev91c] In Tabelle 3.1 sind Ergebnisse aus Referenz [Lev91a] mit und ohne *scissor*-Operator aufgelistet. Zusätzlich wurde dort die Abhängigkeit von der Gitterkonstante untersucht. Dabei reagieren die erzielten Daten sehr sensibel auf die Gitterkonstante. Die Einführung des *scissor*-Operators bringt jedoch immer eine wesentliche Verbesserung hervor.

Die Begründung für diesen Effekt mittels des *scissor*-Operators wurde von Gonze *et al.* geliefert.[Gon95c] Durch diesen Operator wird die Polarisationsabhängigkeit des Energiefunktionals in einem äußeren elektrischen Feld beschrieben. Dies ist ein grundsätzlicher Fehler in der DFT und wird in Anhang B beschrieben. Verschiedene Möglichkeiten, diese Abhängigkeit zu beschreiben, wurde von Aulbur *et al.* untersucht. Dabei wurde zuerst die

nichtlineare Suszeptibilität in der LDA-Näherung berechnet. Desweiteren wurde der Einfluß des *scissor*-Operators untersucht. Eine dritte Abschätzung erfolgte durch

$$\chi^{(2)} \approx \chi_{\text{LDA}}^{(2)} \left\langle \left(1 - \frac{\Delta(\mathbf{k})}{E_g(\mathbf{k})} \right)^3 \right\rangle_{\mathbf{k} \in 1.\text{BZ}}. \quad (3.29)$$

Hier sind E_g die Bandlücke aus der Quasiteilchenrechnung und $\langle \dots \rangle_{\mathbf{k} \in 1.\text{BZ}}$ der Mittelwert über die erste Brillouin-Zone. Diese Abschätzung beschreibt den Einfluß eines effektiven Austausch-Korrelation-Feldes bezüglich langwelliger Änderungen der Dichte. Godby und Sham [God94] bewiesen den Zusammenhang

$$\frac{\phi_{\text{xc}}}{\phi} \approx -\frac{\Delta}{E_g}, \quad (3.30)$$

mit dem externen und selbstkonsistenten Hartree-Feld ϕ und dem zusätzlichen effektiven Austausch-Korrelations-Feld ϕ_{xc} . Man erkennt hier ebenfalls eine deutliche Verbesserung durch Einführung der beiden Korrekturen in Richtung des Experiments. Die beiden Werte sind dann im wesentlichen äquivalent.

Zum Abschluß sei noch etwas zu den experimentellen Werten gesagt. In Tabelle 3.2 sind Daten für GaAs von verschiedenen Autoren aufgelistet. Wir beschränken uns auf GaAs deswegen, weil hier die meisten experimentellen Daten vorliegen. Es sticht dabei hervor, daß diese sich über einen sehr großen Bereich von 166 pm/V bis über den vierfachen Wert erstrecken. Auffallend sind auch die großen Fehlerbalken. Viele dieser Werte wurden an der Absorptionskante gemessen und sind somit zweifelhaft. Von uns aufgetragen sind jeweils die bei den geringsten Frequenzen gemessenen Werte, welche den von uns berechneten statischen nichtlinearen Suszeptibilitäten am nächsten kommen. Es sind also auch hier nur Richtwerte, allerdings scheinen dabei die Daten von Roberts [Rob92] und Levine und Bathea [Lev72] am zuverlässigsten.

[Rob92]	[Sin86]	[Lev72]	[Cho76]	[Sor64]	[Pat66]	[Wyn69]	[Fee70]
166	381	180±10	302±48	715±149	737±251	376	268

Tab. 3.2: Nichtlineare Suszeptibilitäten $\chi^{(2)}$ aus verschiedenen Messungen. Die Einheit ist pm/V.

3.3 Ramantensoren

Es wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Programm zur Erstellung von Ramantensoren mit Hilfe des $(2n + 1)$ -Theorems entwickelt. Bislang war es nicht möglich, sie auf diesem eleganten Weg zu bestimmen, sondern es mußten stets *Frozen-phonon*-Techniken angewandt

werden.[Bar86, Bar01, Uma01]

Der explizite Ausdruck für die Berechnung ergibt:

$$\begin{aligned}
\frac{\varepsilon_0}{\Omega} P_{\alpha\alpha',\alpha''}^{\kappa} = & \sum_v \int_{\text{BZ}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left(4 \left\langle \frac{\partial u_{v\mathbf{k}}}{\partial E_\alpha} \left| \mathcal{P}_c \frac{\partial v_{\text{Hxc}}}{\partial E_{\alpha'}} \mathcal{P}_c \right| \frac{\partial u_{v\mathbf{k}}}{\partial u_{\alpha''}^{\kappa}} \right\rangle + 2 \left\langle \frac{\partial u_{v\mathbf{k}}}{\partial E_\alpha} \left| \mathcal{P}_c \frac{\partial v_{\text{KS}}}{\partial u_{\alpha''}^{\kappa}} \mathcal{P}_c \right| \frac{\partial u_{v\mathbf{k}}}{\partial E_{\alpha'}} \right\rangle \right) \\
& - \sum_{vv'} \int_{\text{BZ}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left(2 \left\langle \frac{\partial u_{v\mathbf{k}}}{\partial E_\alpha} \left| \mathcal{P}_c \right| \frac{\partial u_{v'\mathbf{k}}}{\partial E_{\alpha'}} \right\rangle \left\langle u_{v'\mathbf{k}} \left| \frac{\partial v_{\text{KS}}}{\partial u_{\alpha''}^{\kappa}} \right| u_{v\mathbf{k}} \right\rangle \right. \\
& \quad \left. + 4 \left\langle \frac{\partial u_{v\mathbf{k}}}{\partial u_{\alpha''}^{\kappa}} \left| \mathcal{P}_c \right| \frac{\partial u_{v'\mathbf{k}}}{\partial E_\alpha} \right\rangle \left\langle u_{v'\mathbf{k}} \left| \frac{\partial v_{\text{Hxc}}}{\partial E_{\alpha'}} \right| u_{v\mathbf{k}} \right\rangle \right) \\
& + 2 \sum_{vv'} \int_{\text{BZ}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left\langle u_{v\mathbf{k}} \left| \frac{i\partial}{\partial k_\alpha} \left(\left| u_{v'\mathbf{k}} \right\rangle \left\langle \frac{\partial u_{v'\mathbf{k}}}{\partial E_{\alpha'}} \right| \mathcal{P}_c \right) \mathcal{P}_c \right| \frac{\partial u_{v\mathbf{k}}}{\partial u_{\alpha''}^{\kappa}} \right\rangle \\
& + \frac{1}{2} \int d^3r f_{xc}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial E_\alpha} \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial E_{\alpha'}} \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial u_{\alpha''}^{\kappa}} + \Pi \{ \alpha, \alpha' \} ,
\end{aligned} \tag{3.31}$$

mit $\Pi \{ \alpha, \alpha' \}$ den äquivalenten, durch Permutation der Indizes α und α' erlangten Terme. Im Fall der Diamant- und Zinkblendestruktur, in der Elementhalbleiter, sowie III-V-Halbleiter kristallisieren, kann der Ramantensor vollständig durch einen Skalar beschrieben werden,

$$P_{\alpha\alpha',\alpha''}^{\kappa} = (-1)^{\kappa} |\epsilon_{\alpha\alpha'\alpha''}| P. \tag{3.32}$$

Die Rechnungen wurden bei einer Abschneideenergie von 24 Ry durchgeführt. Die Pseudopotentiale wurden nach dem Verfahren von Barth und Car [Bar] konstruiert. Für die Integration über die Brillouin-Zone diente ein Satz von $8 \times 8 \times 8$ \mathbf{k} -Punkten sowie zusätzliche \mathbf{k} -Punkte im Abstand von $0.002 \cdot \frac{2\pi}{a_0} \sqrt{3}$ für die Auswertung der finiten Differenzen. Als erster Test für die Qualität unserer Rechnungen wird die akustische Summenregel überprüft. Dabei ergaben sich für die einzelnen Atome von GaAs die Absolutwerte 23.98 \AA^2 (Ga) und 24.33 \AA^2 (As). Man erkennt, daß die Abweichung der Werte geringer als 2% ist. Dieser Fehler ist allein auf die Numerik zurückzuführen. Die von uns bestimmten Werte sind die Mittelwerte über die Daten der einzelnen Atomsorten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3 dargestellt. Dabei wurde im Falle von GaAs zusätzlich noch ein Wert für einen \mathbf{k} -Punkte-Satz von $12 \times 12 \times 12$ überprüft. So erkennt man auch hier die sehr gute Konvergenz bezüglich der \mathbf{k} -Punkte. Als Vergleichswerte wurden die Ramantensoren zusätzlich durch *Frozen-phonon*-Rechnungen bestimmt. Diese Methode beruht auf einer numerischen Ableitung der Entwicklungskoeffizienten zweiter Ordnung, in diesem Fall der Suszeptibilität. Dazu werden diese in einem idealen Kristall und zusätzlich in einem Kristall, in welchem ein Atom ausgelenkt ist, bestimmt. Durch Bildung des Differenzenquotienten erhält man

schließlich den Entwicklungskoeffizienten dritter Ordnung, hier den Ramantensor. Auf genau diese Art wurden auch von Steininger [Ste00] für einige Substanzen die Ramantensoren bestimmt.

	Diese Arbeit ($2n + 1$)	Diese Arbeit (<i>Frozen-phonon</i>)	Theorie [Ste00]	Exp.
Ge	66.37	59.45	64.8	68 ± 14 [Wag85]
Si	23.56	20.44	21.1	23 ± 4 [Wag83]
AlP	5.13	4.44		
AlAs	7.39	5.64		
AlSb	16.44	14.68		
GaP	11.38	9.48		
GaAs	24.16	20.99		
GaAs	23.90			
GaSb	65.94	60.35	63.0	
InP	13.85	11.81		
InAs	37.34	33.54		
InAs	67.44	52.54	54.2	
InSb	70.51	65.55	136.9	

Tab. 3.3: Elemente P der Ramantensoren. Die Einheit ist \AA^2 . Die erste Spalte wurde direkt mit Hilfe des $(2n + 1)$ -Theorems gerechnet, die beiden anderen theoretischen Werte wurden durch *Frozen-phonon*-Technik bestimmt. Der zweite Wert von GaAs ist bei einem größeren Satz von \mathbf{k} -Punkten ($12 \times 12 \times 12$) bestimmt.

Experimentelle Daten liegen leider nur für die Elementhalbleiter vor. Man erkennt eine hervorragende Übereinstimmung dieser Werte und den mittels des $(2n + 1)$ -Theorem bestimmten. Im Vergleich zu den *Frozen-phonon*-Rechnungen sind die $(2n + 1)$ -Werte alle etwas größer. Beachtenswert ist vor allem der Unterschied zwischen den *Frozen-phonon*-Werten untereinander. Dies ist deswegen so erstaunlich, da hier neben derselben Methode auch die gleichen Programme verwendet wurden. Vor allem bei InSb liegt die Abweichung weit über der Toleranzgrenze und kann nicht erklärt werden.

Bei unseren beiden Rechnungen wurden jeweils exakt dieselben Pseudopotentiale und Konvergenzparameter gewählt, um einen möglichst guten Vergleich zu erzielen. Während in dem direktem Verfahren genau der Entwicklungskoeffizient dritter Ordnung bestimmt wird, so werden bei der numerischen Differentiation immer höhere Ordnungen beitragen. Zwar kann man durch geschickte Wahl der Auslenkungen die Beiträge vierter Ordnung eliminieren, so

gelingt es jedoch nicht, die fünfte Ordnung auszuschließen. Es liegt nun der Verdacht nahe, daß gerade diese höheren Ordnungen die Unterschiede der theoretischen Werte herbeiführen. Vergleicht man dies mit Rechnungen bezüglich des dynamischen Tensors, so erkennt man dort kaum einen Unterschied der Werte, welche mit den verschiedenen Methoden bestimmt wurden. Wir nehmen also an, daß dort höhere Ableitungen im Vergleich zu denen dritter Ordnung kleine Werte besitzen, während bei den Ramantensoren diese im Bereich von 10% liegen sollten.

Kapitel 4

Infrarotabsorption

Die entscheidende Größe zur Beschreibung der Infrarotabsorption eines Festkörpers ist die dielektrische Suszeptibilität. Bestimmend für diese ist das Dipolmoment in einem Kristall. Für Silizium und Germanium soll im folgendem die Infrarotabsorption mit Hilfe der Entwicklung des Dipolmoments vorgeführt werden.

Gerade die Elementhalbleiter bieten hier eine Besonderheit: Sie zeigen im Vergleich zu anderen Materialien, wie etwa den III-V-Halbleitern, ein sehr schwaches Absorptionsverhalten. Dies liegt an dem Verschwinden der effektiven Ladungen, so daß die zweite Ordnung dementsprechend dominierend ist. Dieses wurde zuerst durch Wehner *et al.* [Weh66a, Weh67] und Kress *et al.* [Kre68] untersucht. Sie verwendeten dazu ein Schalenmodell, daß durch Anpassung an ein experimentelles Spektrum erstellt wurde.

Parameterfrei wurde die Infrarotabsorption erstmalig durch Sterner [Ste97] berechnet. Dabei wurden die nichtlinearen Dipolkoeffizienten aus den effektiven Ladungen mittels *Frozen-phonon*-Technik erlangt. Der dort aufgezeigte Weg ist sehr umständlich und numerisch sehr aufwendig. Aufgrund der relativ langreichweitigen Wechselwirkung sind dementsprechend viele Dipolkoeffizienten zu ermitteln. Dabei sind sehr große Übergitter notwendig, da ansonsten nicht die unterschiedlichen \mathbf{q} -Vektoren betrachtet werden können. Für jede dieser Zellen muß dann eine aufwendige, störungstheoretische Rechnung durchgeführt werden.

In diesem Kapitel soll die Bestimmung der Infrarotabsorption mittels der direkt berechneten Dipolkoeffizienten dargestellt werden. Dazu wird zuerst die Theorie und die technischen Details der Implementierung zur Berechnung der Absorption aus dem Dipolmoment besprochen. Die Anwendungen beziehen sich dann auf die Elementhalbleiter Silizium und Germanium.

4.1 Theorie und Technik

4.1.1 Dielektrische Suszeptibilität

Um die Infrarotabsorption zu beschreiben, muß die dielektrische Suszeptibilität in einem äußeren Feld \mathbf{E} bestimmt werden. Diese ist durch die induzierte Polarisation¹ \mathbf{P}

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} (\mathbf{M}(\mathbf{E}) - \mathbf{M}(\mathbf{E} = 0)) = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad (4.1)$$

gegeben, wobei ε_0 die elektrische Feldkonstante ist. Handelt es sich dabei nicht um ein statisches homogenes Feld, sondern um eine elektromagnetische Welle, so ist χ von deren Wellenvektor und Frequenz der Strahlung abhängig. Da die dielektrische Antwort eines Kristalls untersucht wird, reicht es aus, sich auf die elektrische Komponente des Feldes zu beschränken. Der magnetische Anteil wird im folgendem vernachlässigt.

Es treten dabei verschiedene Prozesse der Ankopplung von Licht an Phononen auf. Die gesamte Suszeptibilität läßt sich dann als Summe der Einzelprozesse $\chi^{(n)}$, die jeweils an eine bestimmte Anzahl von n Phononen koppeln, darstellen [Bil84]:

$$\chi(\omega) = \frac{\hbar}{V\varepsilon_0} \sum_{n \geq 1} \chi^{(n)}(\omega). \quad (4.2)$$

Aus der Entwicklung der Suszeptibilität nach Normalkoordinaten $A(\lambda)$ folgt mit Hilfe der Dipolmomente $\mathbf{M}(\lambda_1 \dots \lambda_n)$ der verschiedenen Ordnungen n [Weh66b]

$$\chi_{\alpha\beta}^{(n)} = \frac{1}{n!} \sum_{\lambda_1 \dots \lambda_n, \lambda'_1 \dots \lambda'_n} M_\alpha(\lambda_1 \dots \lambda_n) M_\beta(\lambda'_1 \dots \lambda'_n) G_\omega(\lambda_1 \dots \lambda_n | \lambda'_1 \dots \lambda'_n), \quad (4.3)$$

mit

$$G_t^r(\lambda_1, \dots, \lambda | \lambda'_1, \dots, \lambda'_m) = -i\Theta(t) \left\langle [A(\lambda_1; t) \dots A(\lambda_n; t), A(\lambda'_1; 0) \dots A(\lambda'_m; 0)] \right\rangle \quad (4.4)$$

der retardierten Greenfunktion und der Stufenfunktion Θ .

Im folgenden wird sich auf die beiden Summanden in führender Ordnung beschränkt.

In dem Fall, daß ein Photon an ein Phonon koppelt, kann aufgrund der Impulserhaltung nur ein Γ -Punkt-Phonon beteiligt sein. Aus der linearen Antworttheorie folgt

$$\chi_{\alpha\beta}^{(1)}(\omega) = \sum_j M_\alpha^{(1)}(\mathbf{q} = 0j) M_\beta^{(1)}(\mathbf{q} = 0j) G_\omega^{(0)}(\mathbf{q} = 0j). \quad (4.5)$$

In der harmonischen Näherung ist die Einphonon-Greenfunktion durch

$$G_\omega^{(0)}(\mathbf{q} = 0j) = \frac{2\omega_{\mathbf{q}=0j}}{\omega_{\mathbf{q}=0j}^2 - (\omega + i\varepsilon)^2}, \quad \varepsilon \rightarrow 0 \quad (4.6)$$

¹Hier wird ein endlicher Kristall betrachtet, und somit ist die Polarisation natürlich eindeutig definiert.

gegeben. Aus der Entwicklung des Dipolmoments nach Gleichung (1.11) ist $\mathbf{M}^{(1)}$ durch die Bornsche effektive Ladung bestimmt. Aufgrund des transversalen Charakters des Lichts kann das Photon nur an ein TO-Phonon koppeln. Für einen kubischen zweiatomigen Kristall hat der Entwicklungsterm die Form

$$M_{\alpha}^{(1)}(\mathbf{q} = 0|\text{TO})M_{\beta}^{(1)}(\mathbf{q} = 0|\text{TO}) = \frac{N}{2\hbar\mu\omega_{\text{TO}}}|Z^*|^2\delta_{\alpha\beta}, \quad (4.7)$$

wobei μ die reduzierte Masse der beiden Atome ist. Aufgrund der kubischen Symmetrie hat die Suszeptibilität Diagonalgestalt mit den gleichen Diagonalelementen χ . Insgesamt liefert dies den Beitrag

$$\chi^{(1)}(\omega) = \frac{N}{2\hbar\mu\omega_{\text{TO}}}|Z^*|^2 \frac{2\omega_{\mathbf{q}=0j}}{\omega_{\mathbf{q}=0j}^2 - (\omega + i\varepsilon)^2} \quad (4.8)$$

zur Suszeptibilität. Bei der numerische Auswertung wird dabei lediglich der Imaginärteil der Greenfunktion bestimmt:

$$\text{Im}\chi^{(1)}(\omega) = \frac{|Z^*|^2 N \pi}{2\hbar\mu\omega_{\text{TO}}} \delta(\omega - \omega_{\text{TO}}). \quad (4.9)$$

Dieser Term trägt nur in polaren Materialien bei, da in nichtpolaren, wie etwa den Elementhalbleitern, die effektiven Ladung verschwinden.

Für den Entwicklungsterm in zweiter Ordnung, der eine Ankopplung eines Photons an zwei Phononen beschreibt, erhält man

$$\chi_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega) = \frac{1}{2} \sum_{j_1, j_2} M_{\alpha}^{(2)}(\mathbf{q}j_1, -\mathbf{q}j_2) M_{\beta}^{(2)}(-\mathbf{q}j_1, \mathbf{q}j_2) G_{\omega}(\mathbf{q}j_1, \mathbf{q}j_2), \quad (4.10)$$

mit den nichtlinearen Dipolkoeffizienten $\mathbf{M}^{(2)}$ und der Zweiphononen-Greenfunktion

$$G_{\omega}(\lambda_1 \lambda_2) = \frac{2(\omega_{\lambda_1} + \omega_{\lambda_2})(1 + n_{\lambda_1} + n_{\lambda_2})}{(\omega_{\lambda_1} + \omega_{\lambda_2})^2 - (\omega + i\varepsilon)^2} + \frac{2(\omega_{\lambda_1} - \omega_{\lambda_2})(n_{\lambda_2} - n_{\lambda_1})}{(\omega_{\lambda_1} - \omega_{\lambda_2})^2 - (\omega + i\varepsilon)^2}, \quad \varepsilon \rightarrow 0. \quad (4.11)$$

Dabei bezeichnet $n_{\lambda} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_{\lambda}/kT} - 1}$ die Bose-Einstein-Besetzungszahlen. Der Beitrag zweiter Ordnung zur Suszeptibilität ergibt sich also zu

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega) &= \frac{1}{2} \sum_{j_1, j_2} M_{\alpha}^{(2)}(\mathbf{q}j_1, -\mathbf{q}j_2) M_{\beta}^{(2)}(-\mathbf{q}j_1, \mathbf{q}j_2) \\ &\times \sum_{+, -} \frac{2(\omega_{\lambda_1} \pm \omega_{\lambda_2})[(n_{\lambda_2} + \frac{1}{2}) \pm (n_{\lambda_1} + \frac{1}{2})]}{(\omega_{\lambda_1} \pm \omega_{\lambda_2})^2 - (\omega + i\varepsilon)^2}. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Die Auswertung erfolgt wiederum über den Imaginärteil der Greenfunktion, und es bleibt schließlich für einen kubischen Kristall

$$\begin{aligned} \text{Im}\chi^{(2)}(\omega) &= \frac{\pi}{2} \sum_{j_1 j_2} |M(\lambda_1 \lambda_2)|^2 \\ &\times \sum_{+,-} \delta(\omega - (\omega_{\lambda_1} \pm \omega_{\lambda_2})) \left(\left(n_{\lambda_2} + \frac{1}{2} \right) \pm \left(n_{\lambda_1} + \frac{1}{2} \right) \right) \end{aligned} \quad (4.13)$$

zu berechnen. Dabei ist $M(\lambda_1 \lambda_2)$ nach Gleichung (1.13) definiert. Nach diesem zweiten Entwicklungsterm brechen wir ab. Für die Elementhalbleiter ist dieser bestimmend für die Infrarotabsorption, da dort die Bornschen effektiven Ladungen und somit die Dipolmomente erster Ordnung verschwinden. Beiträge dritter und höherer Ordnungen vernachlässigen wir. Die Betrachtung der Formel (4.13) liefert im wesentlichen zwei auszuwertende Teile. Zum einen müssen die nichtlinearen Dipolkoeffizienten bestimmt werden, zum anderen ist die Zweiphononenzustandsdichte (*two phonon density of states*, TDOS)

$$D_{\mathbf{q}}^{(2)}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}', j, j'} \delta(\omega_{\mathbf{q}' j'} + \omega_{\mathbf{q} - \mathbf{q}' j} - \omega) \quad (4.14)$$

zu ermitteln.

Die TDOS wird in diesem Fall nur für $\mathbf{q} = 0$ benötigt. Eine direkte Summation über die δ -Funktionen ist allerdings nicht möglich.[Mar62] Zustandsdichten der Form

$$g(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_j \int_{\text{BZ}} \delta(\omega - \omega_j(\mathbf{q})) d^3 q \quad (4.15)$$

können mittels der linearen-Tetraeder-Methode nach den Referenzen [Leh72] und [Gil75] berechnet werden. Man behilft sich dabei folgender Vorgehensweise. Das Integral wird dazu in ein Flächenintegral über eine konstante Frequenz $\omega(\mathbf{q}) = \omega$ überführt:

$$g(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_j \int_{\omega=\text{const.}} \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{q}} \omega_j(\mathbf{q})|}. \quad (4.16)$$

Nun wird der irreduzible Anteil der Brillouinzone in nicht überlappende Tetraeder aufgeteilt. Durch Interpolation der Frequenzen an den Ecken der Tetraeder kann der Gradient im Nenner durch einen Vektor \mathbf{b} dargestellt werden. Mit $f(\omega)$ der Größe der Schnittfläche einer Ebene konstanter Frequenz mit dem jeweiligen Tetraeder gilt schließlich [Leh72]

$$\int_{\omega=\text{const.}} \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{q}} \omega_j(\mathbf{q})|} = f(\omega) \mathbf{b}. \quad (4.17)$$

Die Berechnung der nichtlinearen Dipolkoeffizienten erfolgt nach Abschnitt (3.1.1). Allerdings ist es numerisch nicht möglich, diese für beliebige \mathbf{q} -Vektoren zu ermitteln, da für jeden \mathbf{q} -Vektor neben den gestörten Wellenfunktionen auch die Grundzustandswellenfunktion am Punkt $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ benötigt werden (siehe Gleichung (3.13)). Da aber für die lineare Tetraeder-Methode nichtlineare Dipolkoeffizienten für über 3000 \mathbf{q} -Punkte benötigt werden, ist sofort einsichtlich, daß dies unmöglich ist. Gewöhnlich rechnet man auf einem Gitter, bestehend aus maximal 80 \mathbf{k} -Punkten. Um trotzdem die gewünschten nichtlinearen Dipolkoeffizienten zu erlangen, behilft man sich mittels der Fourierinterpolation. Sie wird aufgrund der Translationsinvarianz des reziproken Gitters gewählt und soll im folgendem kurz erklärt werden. Man bestimmt nur für einen gewissen Satz von \mathbf{q} -Vektoren die nichtlinearen Dipolkoeffizienten. Der Satz von \mathbf{q} -Vektoren wird durch

$$\mathbf{q}_n = \frac{n_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \mathbf{b}_3, \quad n_i = 0, \dots, (N_i - 1) \quad (4.18)$$

vorgegeben, wobei \mathbf{b}_i die indirekten Gittervektoren sind. Mit Hilfe einer Fouriertransformation bildet man diese auf dem entsprechenden Satz von Vektoren im Ortsraum

$$\mathbf{R}_m = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3, \quad m_i = 0, \dots, (N_i - 1), \quad (4.19)$$

mit den direkten Gittervektoren \mathbf{a}_i , auf die zugehörige Größen im direktem Raum ab:

$$\mathbf{M}(\mathbf{R}_m) = \sum_{\mathbf{q}_n} \mathbf{M}(\mathbf{q}_n) e^{i \mathbf{q}_n \cdot \mathbf{R}_m} \quad (4.20)$$

Man hat jetzt im direktem Raum die Größen $\mathbf{M}(\mathbf{R})$ bis zu einem gewissen Abscheideradius, der durch \mathbf{N} , also den \mathbf{q} -Punkte-Satz, gegeben ist. Gerechtfertigt wird diese Vorgehensweise durch die physikalische Tatsache, daß die Dipolkoeffizienten im direktem Raum mit größer werdendem Abstand abfallen. Ab einer gewissen Distanz ist die Wechselwirkung schließlich so gering, daß sie vernachlässigt werden kann. Durch eine geschickte Wahl von \mathbf{N} legt man den Bereich so fest, daß die relevanten Ortsraumkoeffizienten berücksichtigt werden. Durch Rücktransformation

$$\mathbf{M}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}_m} \mathbf{M}(\mathbf{R}_m) e^{-i \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m} \quad (4.21)$$

interpoliert man die gegebene Größe auf beliebige Zwischenstellen im \mathbf{q} -Raum. Aus der obigen Darstellung erkennt man sofort, daß die Werte der Stützstellen vor und nach der Interpolation exakt übereinstimmen.

4.1.2 Absorptionskoeffizient

Mit Hilfe der dielektrischen Suszeptibilität soll nun der Absorptionskoeffizient beschrieben werden. Die dielektrische Funktion setzt sich aus einem elektronischen Anteil (der elektronischen Dielektrizitätskonstanten ε_∞) und einem phononischen Anteil χ zusammen

$$\begin{aligned}\varepsilon(\omega) &= \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \\ &= \varepsilon_\infty + \chi'(\omega) + i\chi''(\omega).\end{aligned}\tag{4.22}$$

Der Imaginärteil ist alleine phononischen Ursprungs. Dieser wird aus Gleichung (4.3) bzw. (4.9) und (4.13) ermittelt. Der phononische Realteil ergibt sich daraus durch Kramers-Kronig-Transformation

$$\text{Re}\chi(\omega) = -\frac{2}{\pi}P \int_0^\infty \frac{\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \text{Im}\chi(\omega') d\omega',\tag{4.23}$$

wobei P der Hauptwert des Integrals ist. Mit der dielektrischen Funktion läßt sich der Brechungsindex n_ω und der dazu gehörige Wellenvektor k_ω mittels

$$n_\omega = \sqrt{\varepsilon(\omega)},\tag{4.24}$$

$$k_\omega = n_\omega \frac{\omega}{c}\tag{4.25}$$

bestimmen. Der Absorptionskoeffizient beschreibt den exponentiellen Abfall der Intensität im Medium

$$I(x) = I(0)e^{-\alpha_\omega x}.\tag{4.26}$$

Fällt nun monochromatisches Licht mit dem ortsabhängigen Feld $E(x)$

$$E(x) = E_0 e^{i(k_\omega x - \omega t)}\tag{4.27}$$

auf den Kristall ein, so ergibt sich für die Intensität

$$I(x) = |E(x)|^2 = E_0^2 e^{-2k_\omega'' x}.\tag{4.28}$$

Vergleicht man dies nun mit Gleichung (4.26), so folgt

$$\alpha_\omega = \frac{2\omega n_\omega''}{c}.\tag{4.29}$$

Mit Hilfe dieser Formel wird im folgenden das Absorptionsverhalten der Elementhalbleiter Silizium und Germanium bestimmt.

4.2 Absorption der Elementhalbleiter

Die Berechnung der Absorption erfolgt über die TDOS. In Abbildung 4.1 und 4.5 ist diese für Silizium und Germanium gezeigt. Diese Größe, gewichtet mit den nichtlinearen Dipolkoeffizienten, ergibt den Imaginärteil der dielektrischen Funktion. Dieser ist für beide Substanzen bei einer Temperatur von 0 K in Abbildung 4.2 und 4.6 aufgetragen. Der Vergleich zeigt, daß durch die Gewichtung die beiden Hauptmaxima weiterhin bestehen bleiben. Daneben ergibt sich über dem Maximum jeweils ein zweiter Peak, bei Silizium bei einer Wellenzahl von etwa 710 cm^{-1} und bei Germanium bei 430 cm^{-1} . Diese beiden Peaks sind bereits in der TDOS erkennbar, jedoch sind sie dort wesentlich schwächer ausgeprägt. In Silizium erkennt man noch einen zusätzlichen Peak bei 820 cm^{-1} . Zu diesen ist kein analoger in Germanium ersichtlich. Bei hohen Frequenzen ist bei beiden Substanzen ein kleiner Hügel erkennbar, der bei Silizium stärker ausgeprägt ist.

Mit Hilfe der Kramers-Kronig-Transformation aus Gleichung (4.23) wird der phononische Realteil der dielektrischen Funktion bestimmt. Abbildungen 4.3 und 4.7 zeigen diese Werte bei einer Temperatur von 0 K. Auffallend hierbei sind die sehr geringen Werte für den phononischen Anteil im Vergleich zu den elektronischen Werten. Dieser ist durch die Dielektrizitätskonstante ϵ_∞ gegeben. Der theoretische Wert hiervon ist für Germanium 15.8 und für Silizium 12.9. Dieser weicht von experimentellen Werten, welche bei 16.5 und 12.1 liegen (siehe Referenz [Lan82]), allerdings um etwa 10% ab. Es handelt sich hierbei um ein grundlegendes Problem der DFT. Eine Diskussion hiervon ist in Anhang B gegeben.

Mittels der gesamten dielektrischen Funktion bestimmen wir den Absorptionskoeffizienten $\alpha(\omega)$. Für Silizium ist dieser bei einer Temperatur von 293 K in Abbildung 4.4 aufgetragen. Zusätzlich wurden die Messpunkte aus Referenz [Ike81] eingefügt. Der Vergleich zwischen Theorie und Experiment liefert eine gute Übereinstimmung. Der Verlauf von beiden Kurven ist bis auf kleine Unterschiede gleich. So erkennt man zum Beispiel, daß das Hauptmaximum bei etwa 600 cm^{-1} in der Theorie unterschätzt wird, während das Nebenmaximum bei etwa 720 cm^{-1} in der Theorie überschätzt wird. Auch der Verlauf im Hochfrequenzbereich ist bei beiden Kurven äquivalent: ein Peak bei etwa 810 cm^{-1} und am Ende ein ausgeprägter Hügel. Die Unterschiede bei den Absolutwerten kommen im wesentlichen durch numerische Ungenauigkeiten zustande. Der Dipolkoeffizient setzt sich nach Gleichung (3.13) aus verschiedenen Summanden zusammen. Im Gegensatz zu allen anderen bestimmten Tensoren und der dynamischen Matrix, heben sich die betragsmäßigen größten Terme fast weg. Prozentual kleine Abweichung in diesen Beiträgen liefern deshalb zu den gesamten Dipolkoeffizienten einen wesentlich größeren Fehler als bei allen anderen Entwicklungskoeffizienten.

Im niederfrequenten Bereich erkennt man in der theoretischen Kurve einen Peak bei 390 cm^{-1} , welcher nicht im Experiment zu finden ist. Anzunehmen ist, daß dies von der Fourierinterpo-

lation und somit dem Abschneiden im direkten Raum herrührt. Die kleine Schulter am linken Bereich des Hauptmaximum ist in der Theorie nur schwach erkennbar. Dies kann zum einen auf die Numerik, zum anderen mit Mehrfachabsorptionsprozesse im Experiment begründet werden. Ein Konvergenzproblem bezüglich des Abschneideradius der Dipolkoeffizienten im direkten Raum schließen wir hier aus, da Rechnungen für einen geringeren \mathbf{q} -Punkte-Satz hauptsächlich eine Veränderung des Spektrums im Hochfrequenzbereich bewirken.

In Abbildung 4.8 ist die Infrarotabsorption von Germanium im Vergleich zu Messungen aus Referenz [Ike78] aufgetragen. Auch hier erkennt man eine gute Übereinstimmung beider Kurven. Besonders das Hauptmaximum bei etwa 350 cm^{-1} sowie das zweite, kleinere Maximum bei 430 cm^{-1} werden hervoragend beschrieben. Unterschiede gibt es jedoch bei den Schultern am Hauptmaximum. Vor allem im niederfrequenten Bereich ist im Experiment ein deutliches Plateau ersichtlich, welches durch die theoretischen Kurve nicht verifiziert werden kann. Es wird angenommen, daß man im Experiment in diesem Bereich Mehrfachabsorption beobachtet, während die Rechnungen auf die Zweifachabsorption beschränkt sind. Bei der *Frozen-phonon*-Methode in Referenz [Ste97] wird dieses Plateau ebenfalls deutlich unterschätzt. Eine weitere Möglichkeit wäre, daß hier sehr langreichweitige Dipolkoeffizienten einen großen Beitrag liefern. Bei unseren Rechnungen betrachten wir stets nur Dipolkoeffizienten bis zum achten Nachbarn. Auch im niederfrequenten Bereich kleiner als 250 cm^{-1} können die Nebenmaxima im Experiment nicht exakt wiedergegeben werden, jedoch ist in beiden Kurven der selbe Trend erkennbar.

Trotz der Unterschiede zum Experiment stimmen die theoretisch berechneten Werte im wesentlichen Verlauf der Kurven sehr gut überein. Damit wurde demonstriert, daß in dritter Ordnung die DFPT ein probantes Mittel ist. Um so erfreulicher ist, daß die neu vorgestellte Vorgehensweise wesentlich effizienter als die *Frozen-phonon*-Methode [Ste97] ist. Es ist nun prinzipiell möglich, auch komplexere Systeme zu untersuchen. Die Abweichungen in den Intensitäten können wir auf die numerische Umsetzung in den Programm zurückführen. Die Fehlerquellen sind dabei in den vorhanden störungstheoretische Programmen zu suchen, auf welche der von uns entwickelte Code aufbaut. Wünschenswert ist es deshalb, unsere Erweiterungen in verbesserte Programme wie etwa ABINIT [ABI01] oder PWSCF [PWSCF] einzubauen.

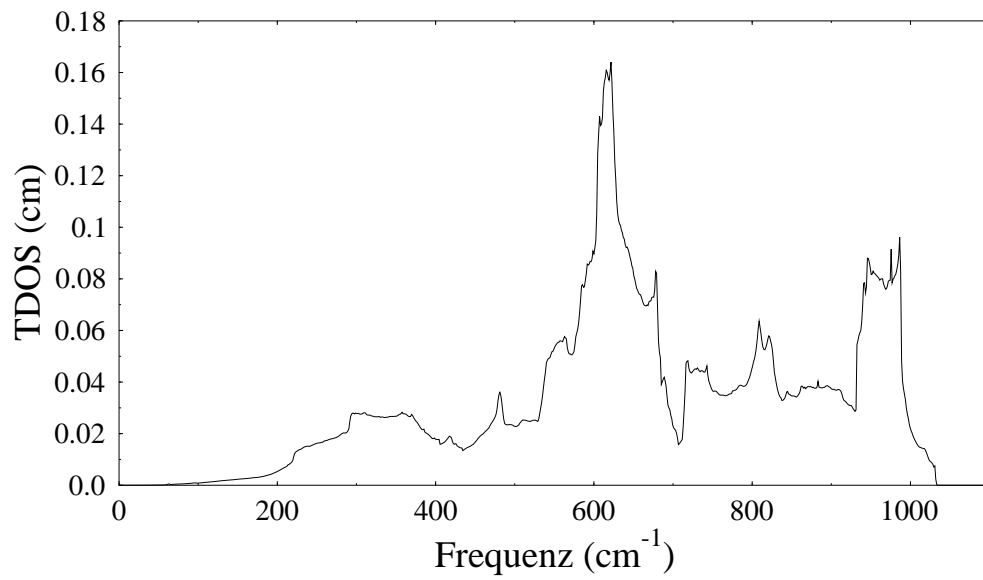


Abb. 4.1: Zweiphononenzustandsdichte von Silizium.

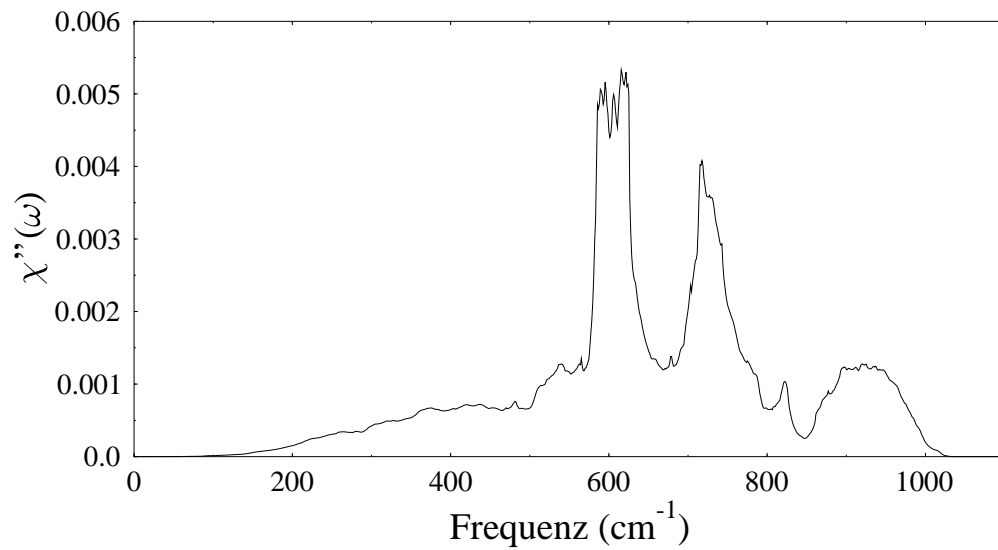


Abb. 4.2: Imaginärteil der dielektrischen Funktion χ'' in Abhängigkeit der Frequenz von Silizium bei einer Temperatur von 0 K.

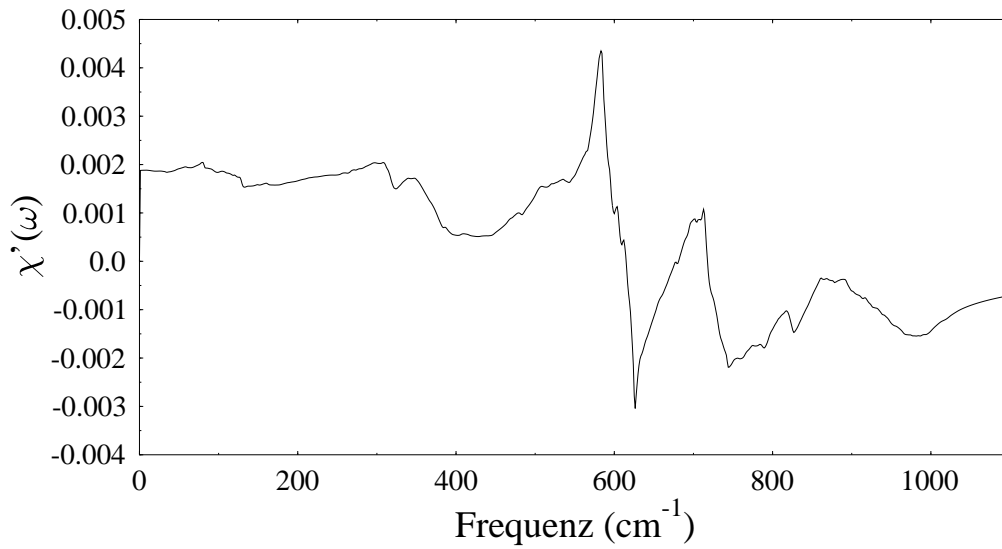


Abb. 4.3: Realteil χ' der dielektrischen Funktion von Silizium in Abhängigkeit der Frequenz bei einer Temperatur von 0 K.

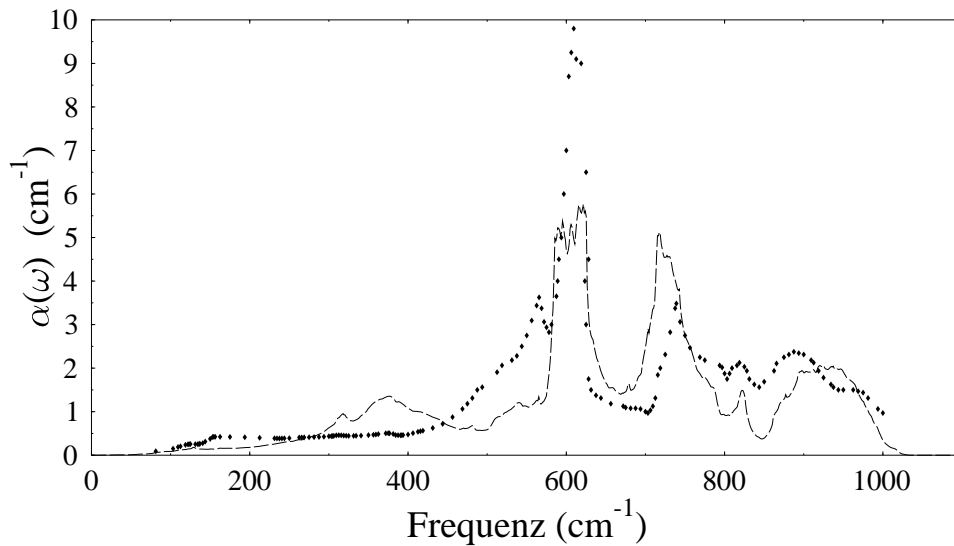


Abb. 4.4: Absorptionskoeffizient α von Silizium in Abhängigkeit der Frequenz bei einer Temperatur von 292 K. Die Linie stellt den theoretischen Verlauf dar, die Rauten sind Meßpunkte aus [Ike81].

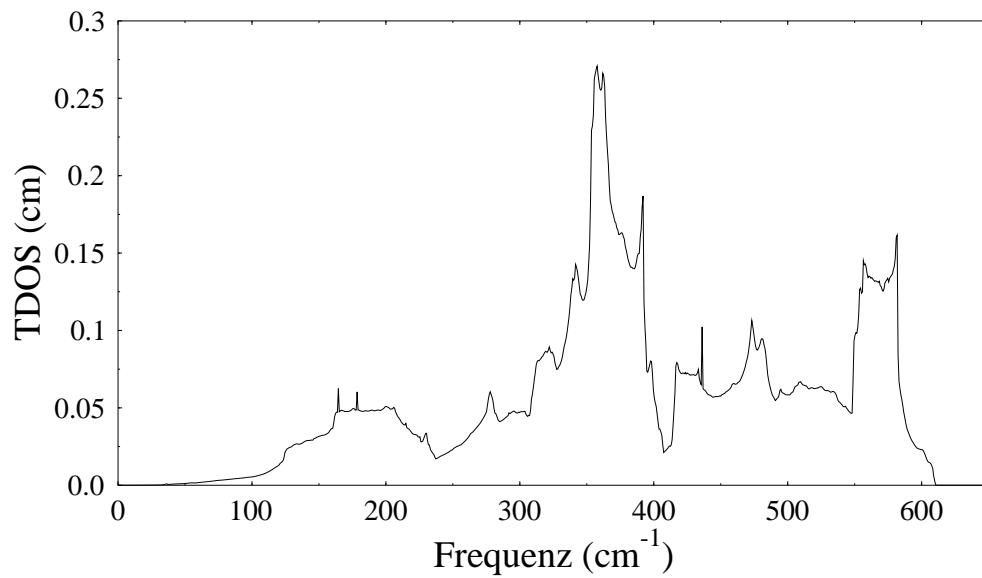


Abb. 4.5: Zweiphononenzustandsdichte von Germanium.

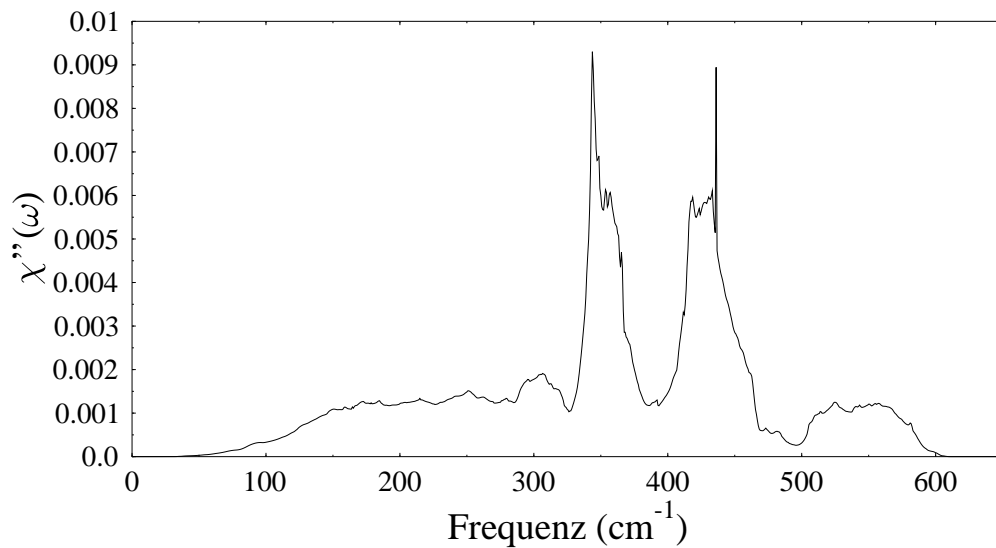


Abb. 4.6: Imaginärteil der dielektrischen Funktion χ'' in Abhängigkeit der Frequenz von Germanium bei einer Temperatur von 0 K.

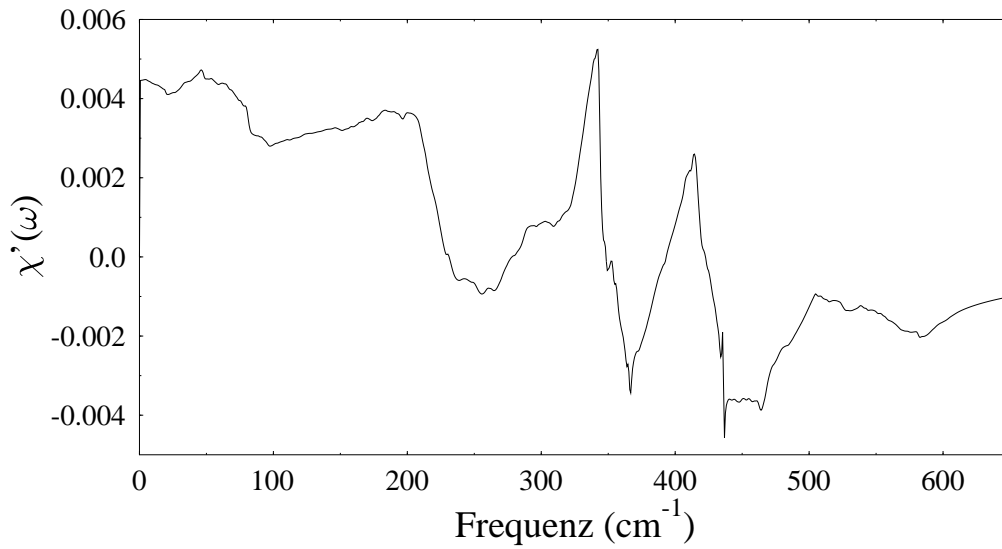


Abb. 4.7: Realteil χ' der dielektrischen Funktion von Germanium in Abhängigkeit der Frequenz bei einer Temperatur von 0 K.

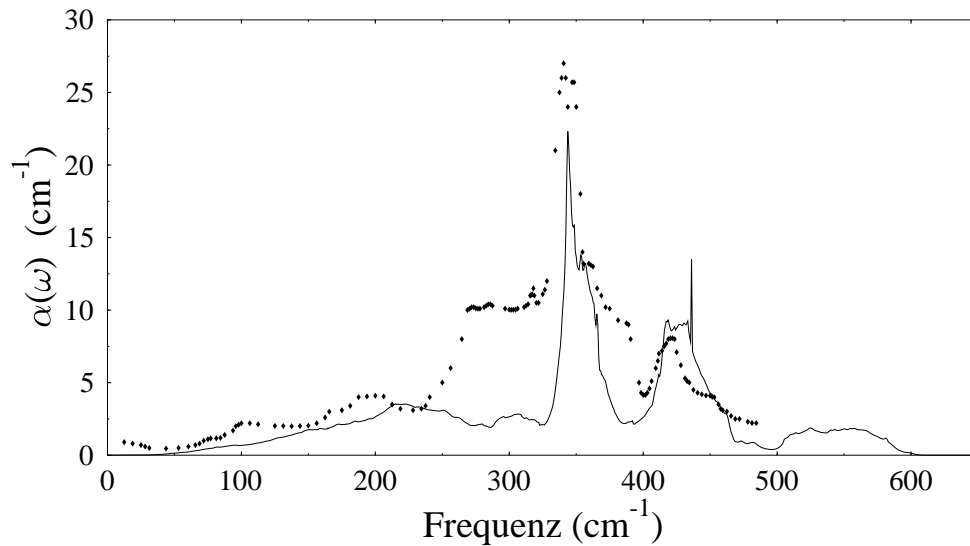


Abb. 4.8: Absorptionskoeffizient α von Germanium in Abhängigkeit der Frequenz bei einer Temperatur von 292 K. Die Linie stellt den theoretischen Verlauf dar, die Rauten sind Meßpunkte aus [Ike78].

Kapitel 5

Linienbreiten

In einem harmonischen Kristall wechselwirken Phononen nicht miteinander. Eine Phononenbesetzung, die nicht der Gleichgewichtslage entspricht, würde bestehen bleiben. Im Experiment jedoch beobachtet man, daß die Phononenzahl in Pikosekunden in den Gleichgewichtszustand zerfällt. Der gleiche Effekt spiegelt sich auch in den Breiten der gemessenen Phononmoden wider.

Die in Kapitel 2 vorgestellte Theorie der DFT in dritter Ordnung ermöglicht es, gerade dieses Phänomen zu beschreiben.

Die Raman-Mode der Elementhalbleiter, auf welche als erstes eingegangen wird, wurde experimentell ausführlich betrachtet. Eine Diskussion der experimentellen Ergebnisse ist in Referenz [Men84] angegeben. Die Entwicklung der DFPT ermöglicht eine erstmalige parameterfreie Vorhersage solcher Größen. Die ersten Berechnungen beruhten auf der *Frozen-phonon*-Methode.[Nar91] Auf direktem Wege mittels des $(2n + 1)$ -Theorems wurden Linienbreiten von Debernardi *et al.* [Deb95] untersucht. Alle Anwendungen waren allerdings darauf beschränkt, daß eines der beteiligten Phononen im Zonenzentrum liegt. Das von uns entwickelte Verfahren ist in der Lage, erstmals Linienbreiten für beliebige Phononenmoden zu bestimmen.

In diesem Kapitel werden Linienbreiten verschiedener Moden in Silizium und Germanium ermittelt. Besonderer Augenmerk soll dabei auf die Linienbreiten der transversal-akustischen (TA) Moden in Germanium gelegt werden. Zur Zeit laufen am Institut Laue-Langevin (ILL) in Grenoble Vorbereitungen, gerade diese zu messen. Dazu wird ein neuartiges Gerät erprobt, welches die Drei-Achs-Spektroskopie mit der Spin-Echo-Methode für Neutronen kombiniert. Dies erklärt das große Interesse an gesicherten theoretischen Vorhersagen zu diesen Systemen.

Das Auftreten von elektrischen Feldern bei polaren Materialien stellt aus theoretischer Sicht eine große Herausforderung dar. Bislang blieben Beiträge dieser Art unberücksichtigt. Im

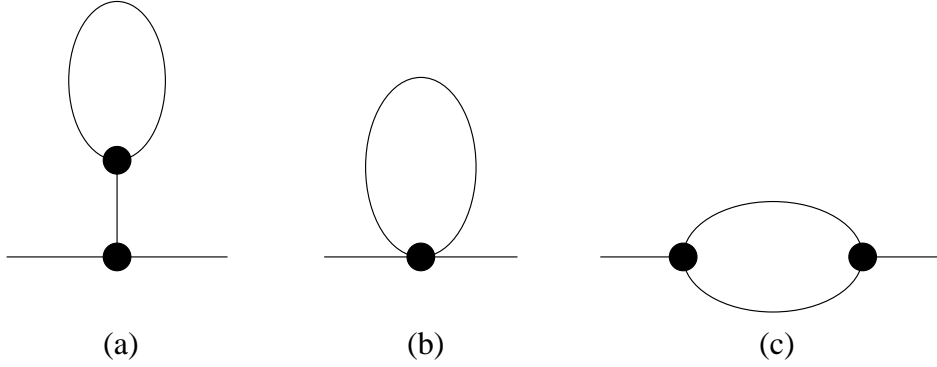


Abb. 5.1: Darstellung der führenden anharmonischen Beiträge in Störungstheorie zur Phonon-Selbstenergie: (a) *tadpole-Diagramm*, (b) *loop-Diagramm* und (c) *bubble-Diagramm*.

letzten Abschnitt dieses Kapitels wird nun zum ersten Mal die Einwirkung eines solchen Feldes auf gerade diese Mode untersucht. Dazu wurde die Korrektur aus den nichtlinearen Dipolmomenten für GaAs ermittelt.

5.1 Theorie und Technische Details

Die Frequenzverschiebung Δ und die Dämpfungsfunktion Γ eines Phonons mit $\lambda = (\mathbf{q}|j)$ sind durch den Real- und Imaginärteil der Phonon-Selbstenergie $\Sigma_\lambda(\omega) = \Delta_\lambda(\omega) - i\Gamma_\lambda(\omega)$ gegeben. Diese kann im Rahmen der Störungstheorie berechnet werden.[Wal66] In niedrigster Ordnung in \hbar ergeben sich dadurch drei Beiträge, welche in Abbildung 5.1 dargestellt sind. Dabei beschreibt das sog. *tadpole-Diagramm* (a) den Beitrag aus der thermischen Ausdehnung. Das *loop-Diagramm* (b) beinhaltet die Terme vierter, das *bubble-Diagramm* (c) die dritter Ordnung. Allerdings sind die Beiträge (a) und (b) rein reell¹, so daß die Dämpfungsfunktion $\Gamma_\lambda(\omega)$ durch die dritte Ordnung bestimmt wird. Explizit ergibt sich dafür [Wal66]

$$\Gamma_\lambda(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_{\mathbf{q}', j_1, j_2} |\Phi_3(\bar{\lambda}\lambda_1\lambda_2)|^2 ((1 + n_{\lambda_1} + n_{\lambda_2})\delta(\omega_{\lambda_1} + \omega_{\lambda_2} - \omega) + 2(n_{\lambda_2} - n_{\lambda_1})\delta(\omega_{\lambda_1} - \omega_{\lambda_2} - \omega)) , \quad (5.1)$$

wobei $n_\lambda = (e^{\hbar\omega_\lambda/kT} - 1)^{-1}$ die Bose-Einstein Besetzungszahlen sind. In diesem Abschnitt werden Linienbreiten betrachtet, die im Fall von Lorentz-Kurven durch die Halbwertsbreite (*full width at half maximum*, FWHM) beschrieben werden. Diese ergibt sich gerade zu

¹Die Berechnung dieser Terme kann in den Referenzen [Lan99] und [Deb00] nachgelesen werden. Bei der Bestimmung der anharmonischen Kraftkonstanten vierter Ordnung wird dabei die *Frozen-phonon*-Technik angewandt.

$2\Gamma_\lambda(\omega)$. Im folgendem sei immer angenommen, daß die Linienform von einer Lorentz-Kurve nicht stark abweicht, d.h. daß die Dämpfungsfunktion um die gewünschte Frequenz relativ flach verläuft. Andernfalls kann die Linienform aus der dritten und vierten Ordnung berechnet werden.[Men84] Dies wurde von Debernardi für die Raman-Mode in GaP durchgeführt.[Deb00]

Man sieht in Gleichung (5.1), daß Linienbreiten durch zwei Terme bestimmt werden. Zum einen durch die anharmonischen Kraftkonstanten nach Gleichung (1.9) sowie durch die Zweiphononenzustandsdichte (*two phonon density of states*, TDOS). Die Abhängigkeit der Temperatur wird lediglich durch die Bose-Einstein-Besetzungszahl n_λ beschrieben.

Die Berechnung der anharmonischen Kraftkonstanten erfolgt nach Gleichung (2.50). Die technischen Details finden sich bei Schmitt [Sch99]. Als Störparameter treten in diesem Fall drei atomare Auslenkungen, bzw. deren Fouriertransformierte nach Gleichung (3.8) auf. Aufgrund der Impulserhaltung müssen sich die \mathbf{q} -Vektoren zu einem reziproken Gittervektor addieren. Die numerische Bestimmung der anharmonischen Kraftkonstanten ist allerdings so aufwendig, daß dies in praktischen Rechnungen nicht für beliebige \mathbf{q} -Paare ausführbar ist. Analog zur Berechnung von Phononenfrequenzen greift man auf die Methode der Fourierinterpolation zurück. Verwendet werden dabei nur \mathbf{q} -Vektoren auf einem bestimmten Netz. Durch Fouriertransformation dieser Tensoren in den direkten Raum, erhält man die Kraftkonstanten aus Gleichung (1.6) bis zu einem gewissen Abschneideradius. Im Gegensatz zu der dynamischen Matrix oder dem nichtlinearen Dipolkoeffizienten ist hier allerdings eine Fouriertransformation bezüglich der beiden \mathbf{q} -Vektoren notwendig. Setzt man nun voraus, daß die Ortsraumkraftkonstanten $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}'')$ in dritter Ordnung relativ kurzreichweitig sind, genügen wenige, direkt bestimmte anharmonische Kraftkonstanten $\Phi(-\mathbf{q} - \mathbf{q}', \mathbf{q}, \mathbf{q}')$. Im folgenden wurden die Tensoren auf einem $4 \times 4 \times 4$ \mathbf{q} -Punkte-Netz bestimmt. Dies entspricht einer Anzahl von 42 direkt zu berechnenden Tensoren. Hat man die Ortsraumkraftkonstanten, so können diese mittels einer Fouriertransformation wieder in den reziproken Raum abgebildet werden. Dabei können aber jetzt die \mathbf{q} -Paare für jeden einzelnen Tensor frei gewählt werden. So erhält man schließlich alle benötigten Tensoren.

Die TDOS kann nicht direkt durch Summation über die δ -Funktionen [Mar62] bestimmt werden, sondern wurde mit Hilfe der linearen-Tetraeder-Methode nach den Referenzen [Leh72, Gil75] analog zur Berechnung der Suszeptibilität durchgeführt. Die von uns verwendeten Frequenzen sind dabei durch rein harmonische Betrachtungen erlangt. Der Unterschied zu der Methode, die in den vorhergegangenen Kapitel angewendet wurde, besteht darin, daß es nicht ausreicht, nur den irreduziblen Teil der Brillouinzone zu betrachten. Die Symmetrie des Kristalls wird hier aufgrund der vorgegebenen Auslenkung der betrachteten Mode gebrochen. Diese steckt explizit in dem Tensorelement und über diese wird nicht summiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dazu zum ersten Mal ein allgemein gültiges Programm entwickelt, daß

für jede Mode bei beliebigen \mathbf{q} -Vektoren angewandt werden kann.

Die beiden verschiedenen Terme in Gleichung (5.1) beschreiben Summen- und Differenzprozesse. Dabei beschreibt der erste Prozeß den Zerfall eines Phonons in zwei Phononen geringerer Energie, während der zweite die Erzeugung eines energetisch höheren Phonon beinhaltet. Bei der Temperatur 0 K kann ein Phonon nur in zwei Phononen geringerer Energie zerfallen, es treten hier also nur Summenprozesse auf. Bei höheren Temperaturen dagegen können beide Prozesse nebeneinander auftreten. Bei TA-Phononen hingegen treten keine Summenprozesse aufgrund der kleinen Frequenzen und der Krümmung der Dispersion auf.

5.2 Linienbreiten am Γ -Punkt

Bereits von mehreren Autoren wurden Untersuchungen der optischen Moden am Γ -Punkt für verschiedene Substanzen (wie etwa Silizium und Germanium [Lan99, Sch99, Par97, Deb95], einige III-V Halbleiter [Deb98a, Deb00], sowie SiC [Deb98b, Deb99, Deb01]) durchgeführt. Für polare Materialien wurde dabei die Annahme gemacht, daß der Korrekturterm nach Gleichung (2.62) keinen Beitrag liefert. Der Einfluß des elektrischen Feldes der LO-Mode wird bislang lediglich bei der Berechnung der Frequenzen berücksichtigt. Auch experimentell sind diese Moden nach unserem Wissen als einzige bekannt.[Tem73, Men84, Val91, Irm96] Uns erschien es daher sinnvoll, die neu erstellten Programme anhand dieses Problems zu testen. Am Γ -Punkt vereinfacht sich die gesamte Berechnung dadurch, da hier nur Kraftkonstanten der Form $\Phi(\mathbf{q} = 0j, \mathbf{q}'j', -\mathbf{q}'j'')$ benötigt werden. Aufgrund des fest vorgegebenen ersten Vektors $\mathbf{q} = 0$ muß die Fourierinterpolation nicht über zwei \mathbf{q} -Vektoren, sondern lediglich über einen, den \mathbf{q}' -Vektor, ausgeführt werden. Dadurch beschränkt sich auch die Zahl der direkt zu ermittelnden Kraftkonstanten auf acht.

	Diese Arbeit	Lang	Debernardi	Exp.
Ge	0.68	0.69[Lan99]	0.67[Deb95]	0.75[Men84]
Si	1.35	1.44[Lan99]	1.48[Deb95]	1.24[Men84], 1.45[Tem73]
GaAs(TO)	0.44		0.44[Deb98a]	0.60[Irm96]
GaAs(LO)	0.76		0.66[Deb98a]	0.58[Val91]

Tab. 5.1: Linienbreiten der optischen Moden am Γ -Punkt bei einer Temperatur von 0 K. Die Einheit ist cm^{-1} . Diese Arbeit und Debernardi verwendeten dabei das $(2n + 1)$ -Theorem, Lang et al. die Frozen-Phonon-Methode.

In Tabelle 5.1 sind die verschiedenen Ergebnisse zusammengestellt. Man erkennt zwischen

den einzelnen Daten eine gute Übereinstimmung. Der etwas abweichende Wert für die LO-Mode in GaAs wird auf die Auswertung der TDOS zurückgeführt. Wären die anharmonischen Kraftkonstanten unterschiedlich, so sollten auch die Linienbreiten der TO-Mode voneinander abweichen, da hier aufgrund der Kristallsymmetrie die Dämpfungsfunktionen $\Gamma_{\text{TO}}(\omega) = \Gamma_{\text{LO}}(\omega)$ übereinstimmen. Auch der Vergleich mit den experimentellen Werten ist vorzüglich, vor allem wenn man bedenkt, daß diese bei verschiedenen Messungen selbst voneinander abweichen (siehe zum Beispiel die aufgeführten Werte für Germanium). Eine ausführliche Liste der Experimente ist in Referenz [Men84] angegeben. Der Erfolg, der von uns implizierten Methode am Spezialfall des Γ -Punktes ermutigt uns nun dazu, die Linienbreiten beliebiger Moden zu untersuchen.

5.3 Linienbreiten beliebiger Phononenmoden in Elementhalbleitern

Wie bereits im Abschnitt 5.1 diskutiert wurde, ist die Dämpfungsfunktion eine mit den anharmonischen Kraftkonstanten gewichtete TDOS. Dabei wird die TDOS nicht bezüglich des Γ -Punktes, sondern bezüglich des jeweiligen \mathbf{q} -Punktes benötigt. Der Verlauf der TDOS entlang der Δ -Richtung ((100)-Richtung) ist für Germanium in Abbildung 5.2 dargestellt. Als Repräsentanten wurden dabei die Punkte $\Gamma = (0, 0, 0)$, $X/2 = (\frac{1}{2}, 0, 0)\frac{2\pi}{a_0}$ und $X = (1, 0, 0)\frac{2\pi}{a_0}$ gewählt. Abbildung 5.16 zeigt die analogen Größen, allerdings für die Substanz Silizium.

Die Dämpfungsfunktionen $\Gamma_{\text{LO}}(\omega)$ der LO-Mode, also die gewichteten TDOS sind für Germanium in Abbildung 5.3 und für Silizium in 5.17 in Abhängigkeit von der Frequenz bei einer Temperatur von 0 K dargestellt. Diese wurden dabei entlang der Δ -Richtung an den selben \mathbf{q} -Vektoren wie die TDOS berechnet. Vergleicht man die Graphen der TDOS und von $\Gamma_{\text{LO}}(\omega)$ jeweils, so erkennt man, daß die Feinstruktur der Dämpfungsfunktionen durch die der TDOS gegeben ist. Die Grundstruktur der Dämpfungsfunktion wird durch die anharmonischen Kraftkonstanten festgelegt.

Für beide Substanzen wurde das Verhalten der Linienbreiten der einzelnen Moden in Δ -Richtung untersucht. Dabei wurden bei den Temperaturen von 0 K und 300 K jeweils am Γ -, $X/4$ -, $X/2$ -, $3X/4$ - und X -Punkt die FWHM ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.4 und 5.5 für Germanium und 5.18 und 5.19 für Silizium dargestellt. Beachtenswert ist dabei, daß bei beiden Substanzen am $3X/4$ -Punkt die FWHM der LA-Mode bei höheren Temperaturen über die der LO-Mode steigt. Dieses Verhalten ist auf das Anwachsen der Differenzenprozessen zurückzuführen. Abbildung 5.6 und 5.7 zeigen die Temperaturabhängigkeit der FWHM der LO- und der LA-Mode für Germanium. Dafür wurden im Intervall von 0 K bis 100 K alle 10 K Rechnungen durchgeführt. Bei höheren Temperaturen wurden lediglich alle 100 K

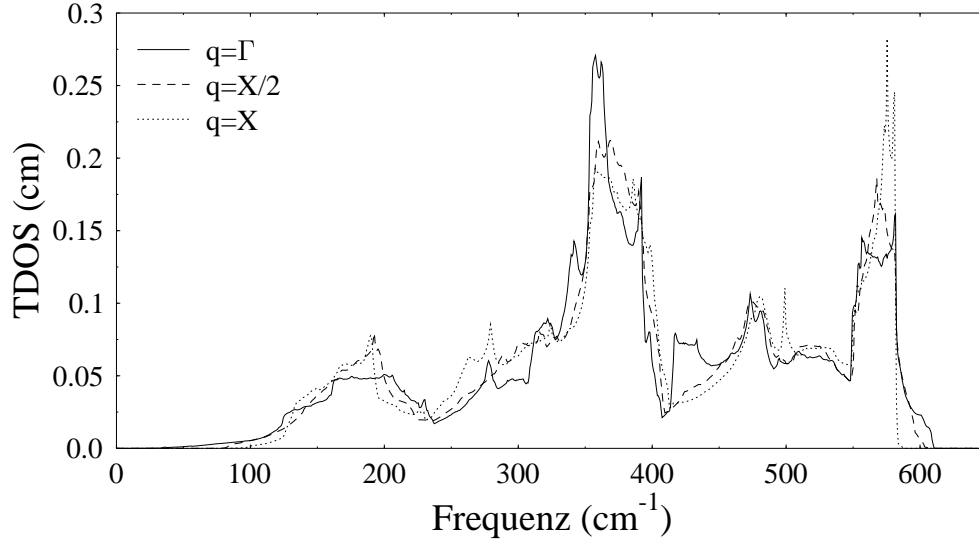


Abb. 5.2: Frequenzabhängigkeit der Zweiphononenzustandsdichte für Germanium an verschiedenen \mathbf{q} -Punkten entlang der Δ -Richtung.

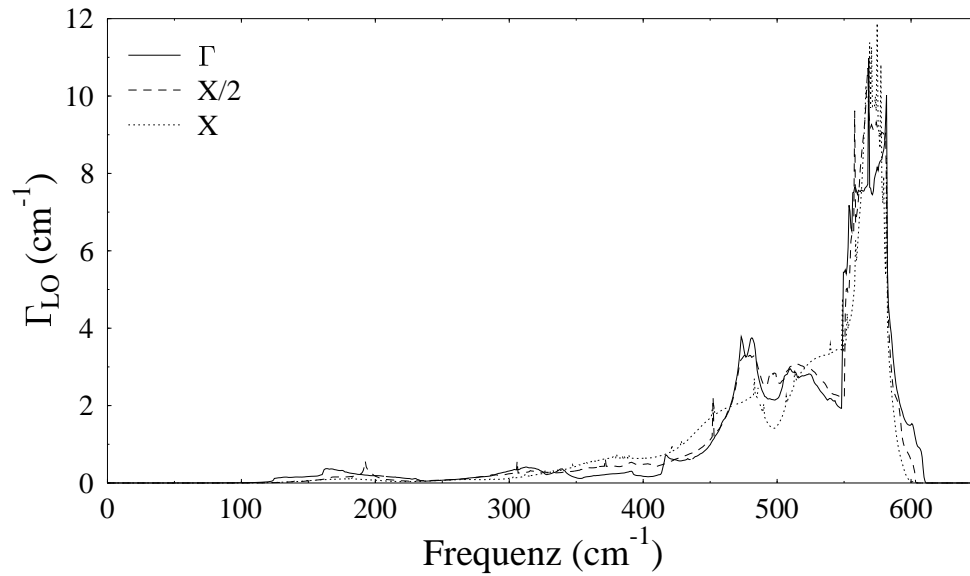


Abb. 5.3: Frequenzabhängigkeit der Dämpfungsfunktion der LO-Mode von Germanium an verschiedenen \mathbf{q} -Punkten entlang der Δ -Richtung.

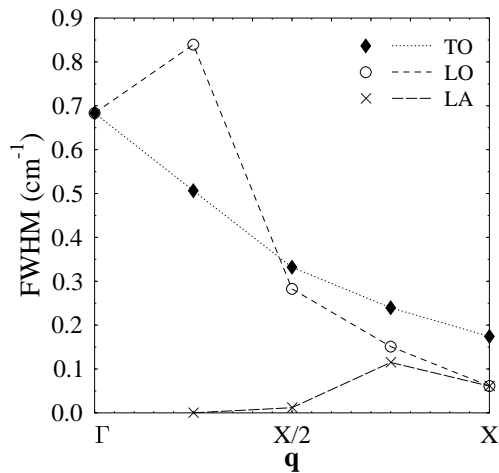


Abb. 5.4: FWHM der einzelnen Moden entlang der Δ -Richtung in Germanium bei einer Temperatur von 0 K. Die Linien dienen lediglich der Führung des Auges.

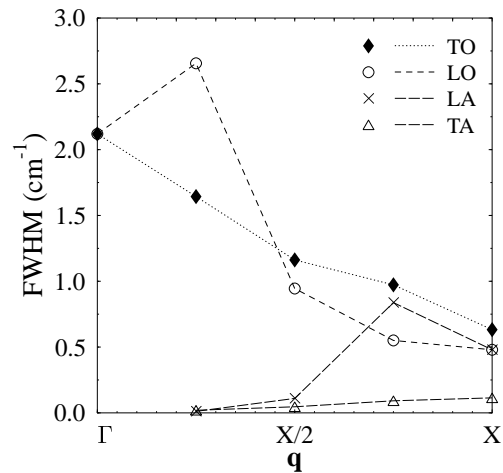


Abb. 5.5: FWHM der einzelnen Moden entlang der Δ -Richtung in Germanium bei einer Temperatur von 300 K. Die Linien dienen lediglich der Führung des Auges.

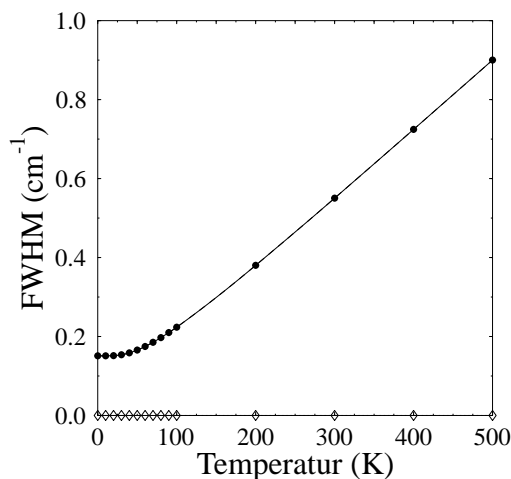


Abb. 5.6: FWHM der LO-Mode von Germanium am $3X/4$ -Punkt in Abhängigkeit von der Temperatur. Rauten stellen den Anteil der Summenprozesse und Punkte die gesamte FWHM dar.

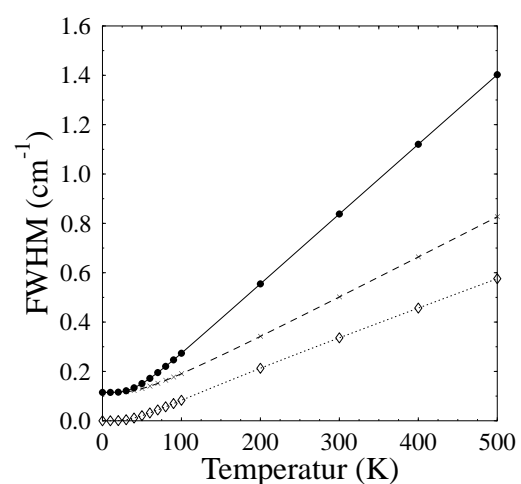


Abb. 5.7: FWHM der LA-Mode am $3X/4$ -Punkt in Germanium in Abhängigkeit von der Temperatur. Rauten stellen den Beitrag der Differenzenprozesse, Kreuze die Summenprozesse und Punkte die gesamte FWHM dar.

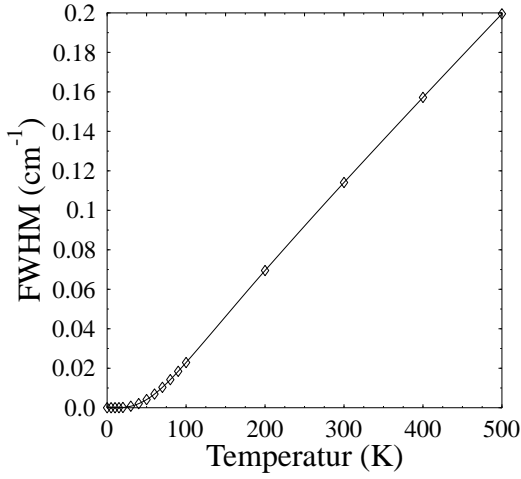


Abb. 5.8: Temperaturabhängigkeit der Linienbreite der TA-Mode von Germanium am X-Punkt. Es tragen nur Differenzenprozesse bei.

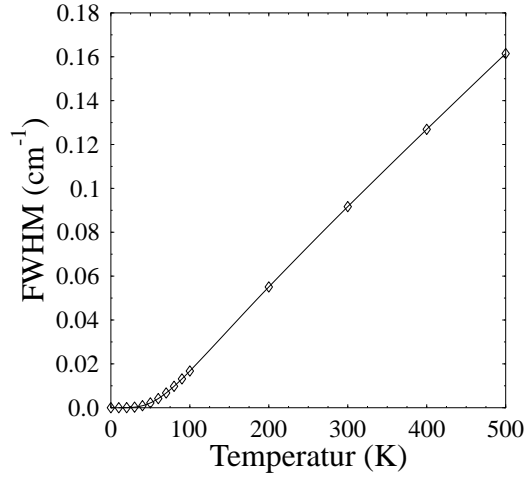


Abb. 5.9: Temperaturabhängigkeit der Linienbreite der TA-Mode am 3X/4-Punkt in Germanium. Es tragen nur Differenzenprozesse bei.

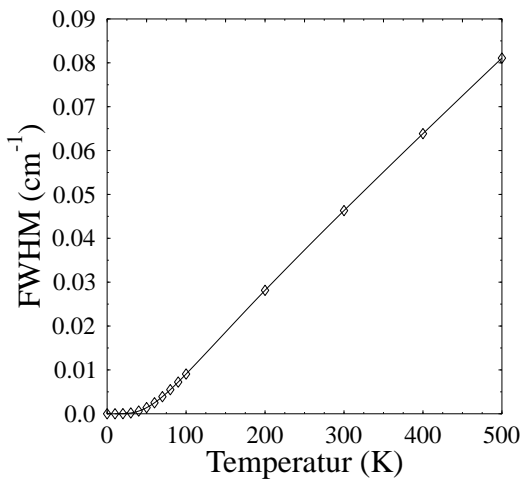


Abb. 5.10: Temperaturabhängigkeit der Linienbreite der TA-Mode von Germanium am X/2-Punkt. Es tragen nur Differenzenprozesse bei.

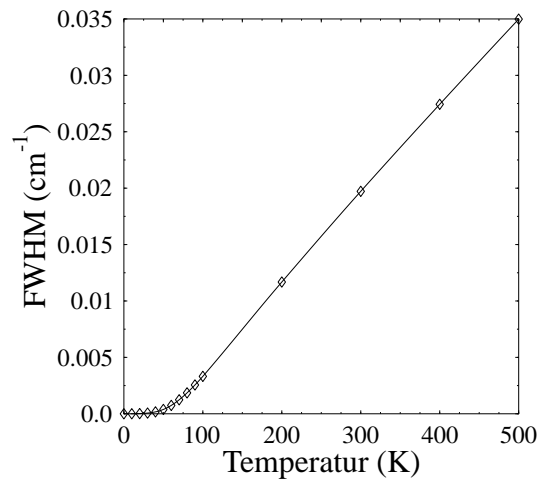


Abb. 5.11: Temperaturabhängigkeit der Linienbreite der TA-Mode am X/4-Punkt in Germanium. Es tragen nur Differenzenprozesse bei.

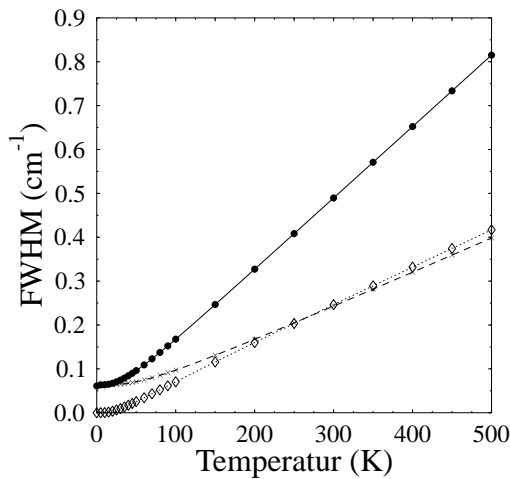


Abb. 5.12: Temperaturabhängigkeit der Linienbreite der LAO-Mode von Germanium am X-Punkt. Rauten stellen die Differenzprozesse, Kreuze die Summenprozesse und Punkte die gesamte FWHM dar.

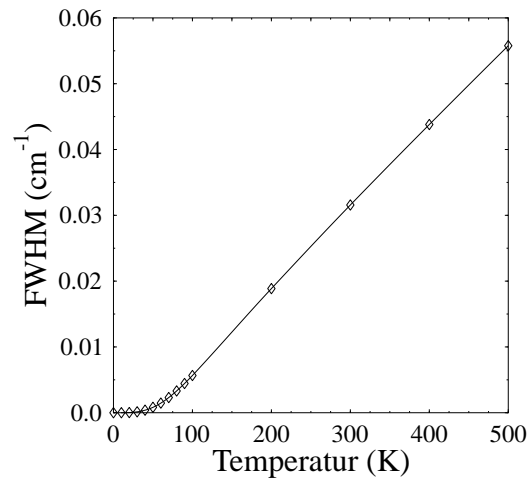


Abb. 5.13: Temperaturabhängigkeit der Linienbreite der TA-Mode am L-Punkt in Germanium. Es tragen hier nur Differenzprozesse bei.

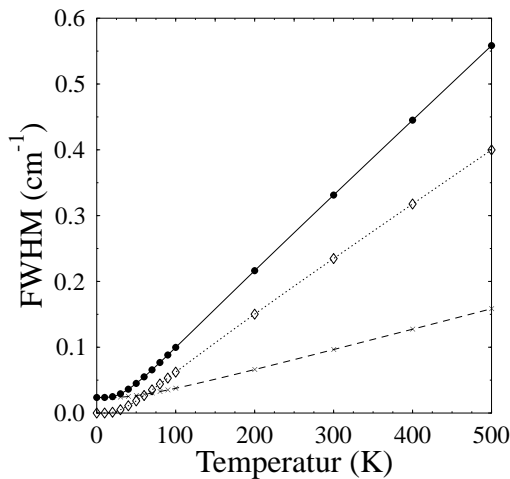


Abb. 5.14: Temperaturabhängigkeit der Linienbreite der LA-Mode von Germanium am L-Punkt. Rauten stellen die Differenzprozesse, Kreuze die Summenprozesse und Punkte die gesamte FWHM dar.

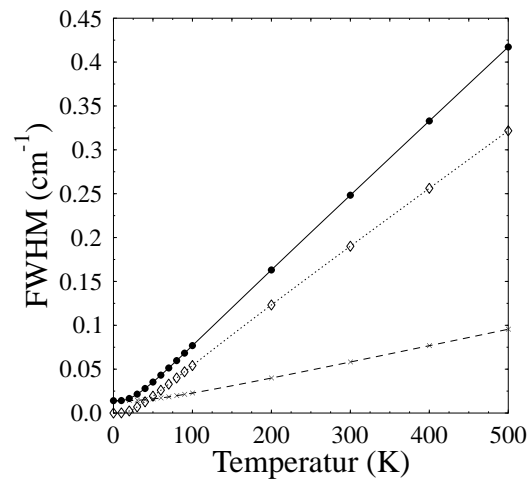


Abb. 5.15: Temperaturabhängigkeit der Linienbreite der LO-Mode am L-Punkt in Germanium. Rauten stellen die Differenzprozesse, Kreuze die Summenprozesse und Punkte die gesamte FWHM dar.

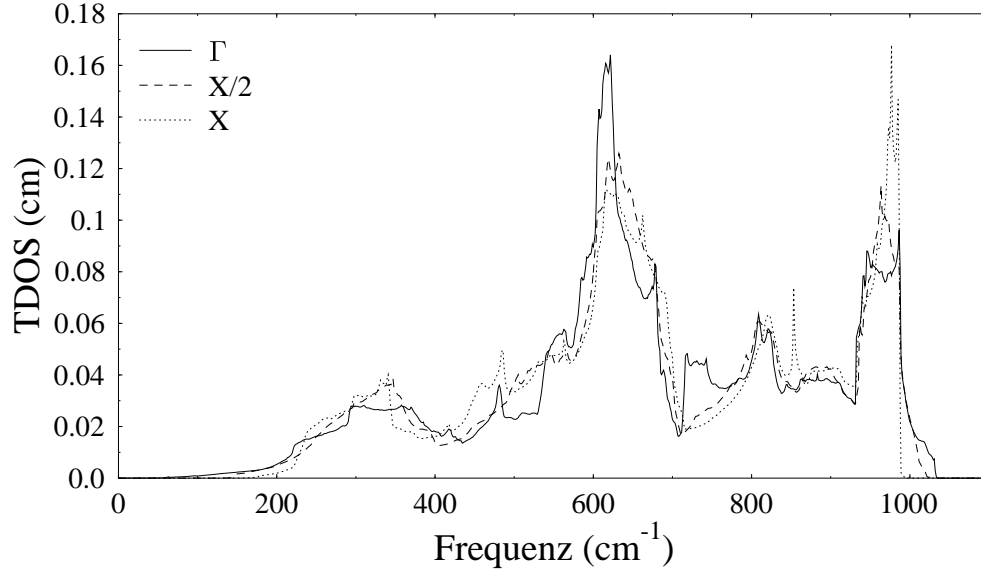


Abb. 5.16: Zweiphononenzustandsdichte für Silizium an verschiedenen \mathbf{q} -Punkten entlang der Δ -Richtung.

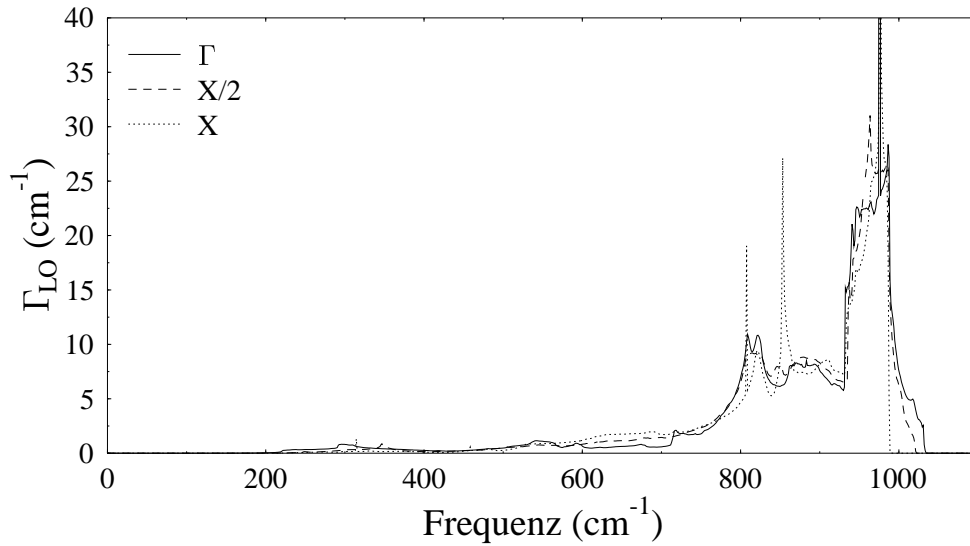


Abb. 5.17: Dämpfungsfunktion der LO-Mode von Silizium für verschiedene \mathbf{q} -Punkte entlang der Δ -Richtung.

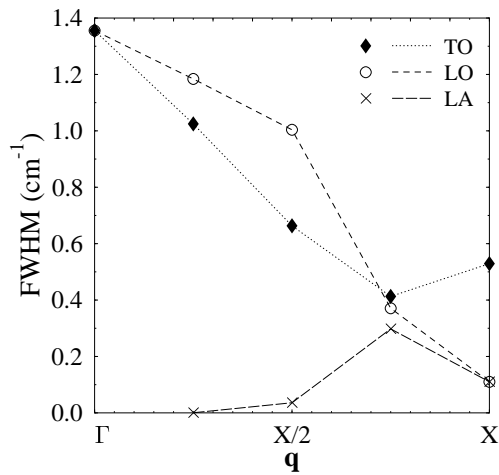


Abb. 5.18: Linienbreiten der einzelnen Moden entlang der Δ -Richtung in Silizium bei einer Temperatur von 0 K. Die Linien dienen lediglich der Führung des Auges.

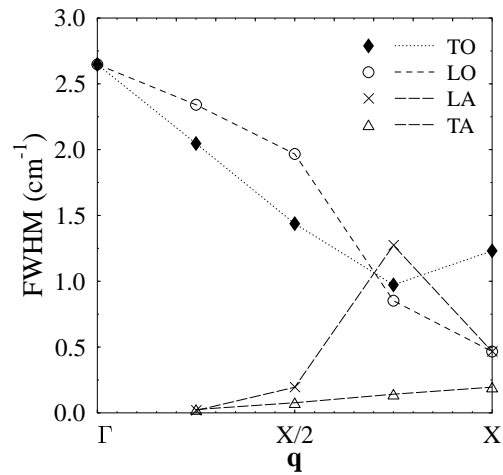


Abb. 5.19: Linienbreiten der einzelnen Moden entlang der Δ -Richtung in Silizium bei einer Temperatur von 300 K. Die Linien dienen lediglich der Führung des Auges.

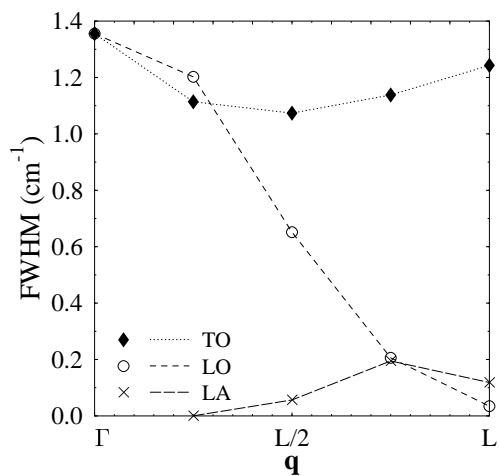


Abb. 5.20: Linienbreiten der einzelnen Moden entlang der Λ -Richtung in Silizium bei einer Temperatur von 0 K. Die Linien dienen lediglich der Führung des Auges.

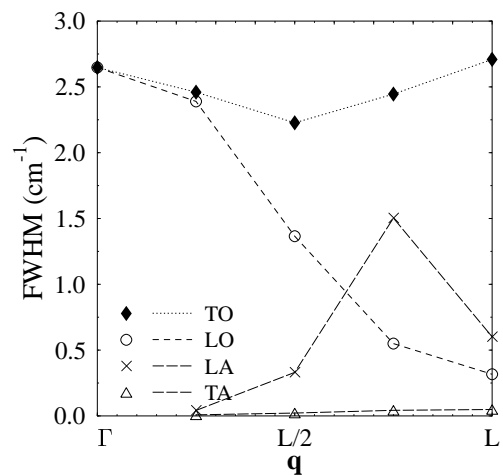


Abb. 5.21: Linienbreiten der einzelnen Moden entlang der Λ -Richtung in Silizium bei einer Temperatur von 300 K. Die Linien dienen lediglich der Führung des Auges.

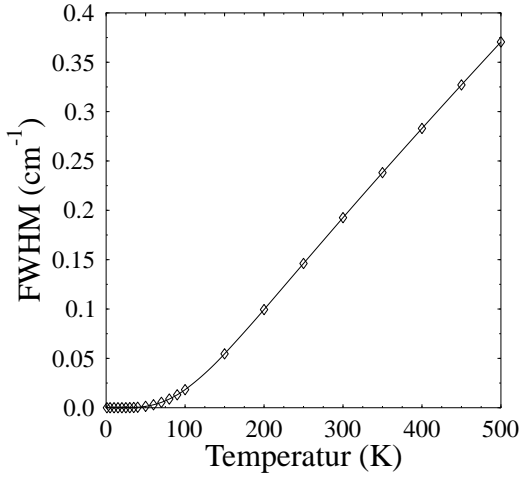


Abb. 5.22: Linienbreiten für die TA-Mode in Silizium am X-Punkt in Abhängigkeit der Temperatur. Hier tragen lediglich Differenzprozesse bei.

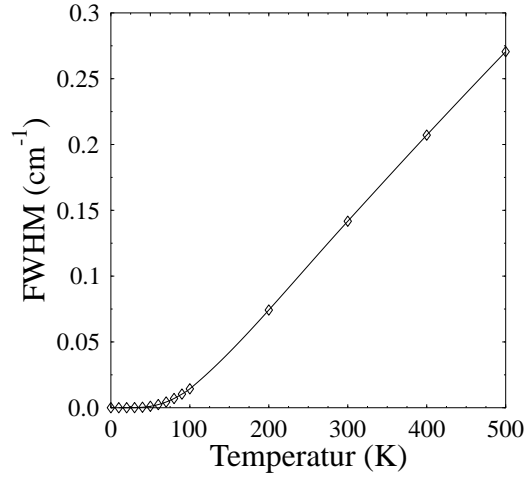


Abb. 5.23: Linienbreiten für die TA-Mode in Silizium am 3X/4-Punkt in Abhängigkeit von der Temperatur. Hier tragen lediglich Differenzprozesse bei.

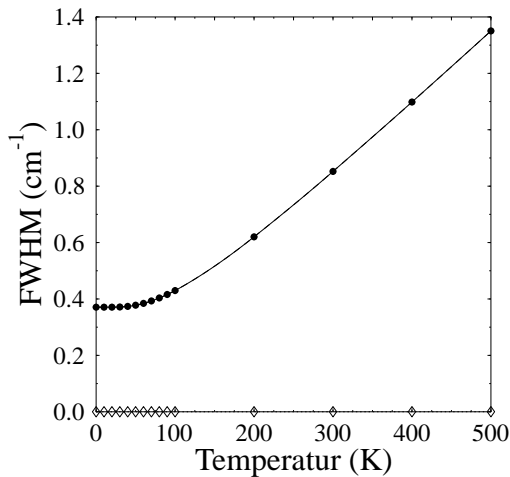


Abb. 5.24: Linienbreiten für die LO-Mode in Silizium am 3X/4-Punkt in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Rauten stellen die Differenzprozesse und die Punkte die gesamte FWHM dar.

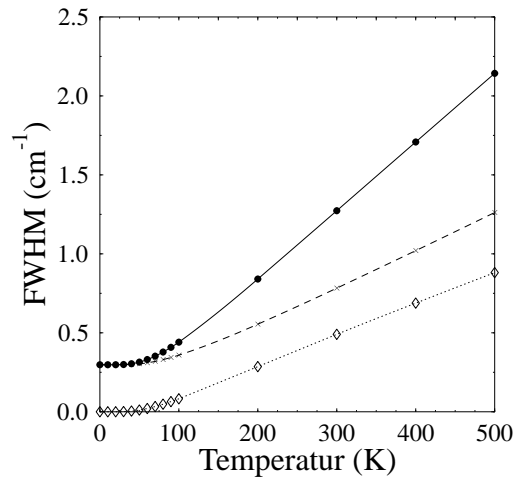


Abb. 5.25: Linienbreiten für die LA-Mode in Silizium am 3/4 X-Punkt in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Rauten stellen die Differenzprozesse, die Kreuze die Summenprozesse und die Punkte die gesamte FWHM dar.

Daten bestimmt, da in diesem Bereich ein linearer Zusammenhang vorliegt. Die Kurven wurden aus den Punkten interpoliert. Man erkennt daran sehr deutlich, daß der Beitrag aus den Summenprozessen bei der LO-Mode größer ist als bei der LA-Mode. Im Vergleich dazu tragen Differenzenprozesse bei der LO-Mode nicht bei, während diese bei der LA-Mode ab Temperaturen größer als 50 K einen wesentlichen Beitrag haben. Dies begründet das Verhalten der FWHM dieser beiden Moden. Das gleiche Verhalten für Silizium ist in Abbildungen 5.24 und 5.25 ersichtlich.

Besonderes Interesse besteht zur Zeit an der FWHM der TA-Mode in Germanium, da diese, wie bereits erwähnt, zur Messung ansteht. In den Abbildungen 5.8 bis 5.11 ist die Temperaturabhängigkeit dieser Mode an den Punkten X, $3X/4$, $X/2$ und $X/4$ dargestellt. Auch hier wurden wiederum im tiefen Temperaturbereich engere Temperaturintervalle berechnet. Zu dieser Mode tragen lediglich Differenzenprozesse bei. Man erkennt einen kontinuierlichen Anstieg vom $X/4$, zum X-Punkt hin. Dies ist auch aus Abbildung 5.5 ersichtlich.

Für Silizium wurde die TA-Mode nur an den Punkten $3X/4$ und X in den Abbildungen 5.23 und 5.22 bestimmt. Das Ergebnis ist hier ähnlich zu dem von Germanium.

Für Germanium haben wir desweiteren noch die Temperaturabhängigkeit der TA-, LA- und LO-Mode am L-Punkt $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})\frac{2\pi}{a_0}$ untersucht. Man erkennt, daß die FWHM der TA-Mode bei weitem am geringsten ist. Die beiden anderen Moden zeigen bereits bei den Differenzenprozessen eine deutlich größere FWHM. Diese übertreffen sogar die Summenprozesse schon bei einer Temperatur ab etwa 50 K. Im Vergleich zu der LAO-Mode am X-Punkt (Abbildung 5.12) ist die FWHM wesentlich größer. Da die Differenzenprozesse im wesentlichen gleich sind, ist dies ein Effekt der Beiträge der Summenprozesse.

Zusätzlich bestimmten wir für Silizium die FWHM der einzelnen Moden entlang der Λ -Richtung $((\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ -Richtung). Das Ergebnis ist in Abbildung 5.20 für 0 K und in 5.21 für 300 K aufgetragen. Man erkennt dabei einen starken Abfall der LO-Mode zum L-Punkt hin. Die FWHM der LA-Mode steigt bis zum $3L/4$ -Punkt an, übertrifft die der LO-Mode und fällt am L-Punkt wieder ab, ist aber weiterhin höher gelegen als die LO-Mode. Das Verhalten der TA Mode ist ein geringer Anstieg in Richtung zum L-Punkt.

Nach unserem Wissen ist dies der erste störungstheoretische Zugang zu beliebigen Phononenselbstenergien. Ein alternativer Zugang stellt die Molekulardynamik dar. Derartige Rechnungen wurden von Wang *et al.* [Wan90] für Silizium und Diamant durchgeführt. Sie verwendeten dabei ein empirisches *Tight-binding*-Modell. Untersucht wurde die Linienbreite und Temperaturverschiebung am X-Punkt. Die Frequenzverschiebung stimmt dabei gut mit Messungen überein. Im Vergleich zu unseren Werten sind die Linienbreiten bei ihnen deutlich größer, für die TA-Mode gelangen sie zu einem Wert von 2.9 cm^{-1} für 400 K, während wir einen Wert von 0.14 cm^{-1} erlangen. Wir vertrauen unserem Wert, da wir unserer Ansicht nach eine größere numerische Stabilität aufweisen. Molekulardynamik-Rechnungen sind sehr

gut für stark anharmonische Systeme, da in diesen System der störungstheoretische Zugang versagt. In den von uns betrachteten Systemen erscheint uns dies aber zu aufwendig. Außerdem ist dieser Zugang auf höhere Temperaturen aufgrund der klassischen Beschreibung im Rahmen der Molekulardynamik beschränkt.

Wir haben mit unserer Methode erstmalig die Linienbreiten von beliebigen Phononmoden in Germanium und Silizium bestimmt. Dabei war es uns möglich, vor allem auch den tiefen Temperaturbereich zu untersuchen, der auf keine andere Weise, wie etwa in molekulardynamischen Rechnungen, zugänglich ist. Wir sind sehr zuversichtlich, daß die Ergebnisse bald von experimenteller Seite bestätigt werden.

5.4 Linienbreiten in polaren Halbleitern

Während bei den Elementhalbleitern Silizium und Germanium lediglich die direkt berechneten Kraftkonstanten eingehen, müssen bei polaren Halbleitern für \mathbf{q} -Vektoren nahe am Γ -Punkt zusätzlich Korrekturterme berücksichtigt werden. Die Theorie hierzu wurde in Abschnitt 2.5 vorgestellt. Im folgenden wurde der Anteil rein aus dem anharmonischen Tensor ohne eine Berücksichtigung der Korrekturterme aus dem auftretendem elektrischen Feld für die LO-Mode am Γ -Punkt bestimmt. In Abbildung 5.26 ist diese Dämpfungsfunktion bei einer Temperatur von 0 K aufgetragen.

Dem gegenübergestellt wurde nun der reine Korrekturterm. Dazu wurde mit Hilfe von Gleichung (2.63) die Korrekturen zum anharmonischen Tensor ermittelt. Die sich daraus ergebende Änderung $\delta\Gamma(\omega)$ zur Dämpfungsfunktion ist in Abbildung 5.27 dargestellt.

Man erkennt hier deutlich, daß der Beitrag des Korrekturterms zwei Größenordnungen geringer ist, als der entsprechende rein aus den Kraftkonstanten bestimmte. Für den Wert bei der LO-Frequenz ($\omega_{\text{LO}} = 290.3 \text{ cm}^{-1}$), der die inverse Lebensdauer und damit auch die Linienbreite ergibt, ist der Wert 0.76 cm^{-1} , während der Korrekturterm $1.9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ist. Es genügt also in dem Fall von GaAs die Linienbreiten zu berechnen, ohne den Korrekturterm explizit zu berücksichtigen. Derartige theoretische Untersuchungen wurden bereits von Debernardi[Deb98a, Deb00] durchgeführt, in der sog. *zero field anharmonic approximation*. Allerdings wurde keine Begründung für diese Annahme geliefert. Wir haben jetzt also zum ersten Mal gezeigt, daß es in GaAs nicht notwendig ist das Auftreten eines elektrischen Feldes bei den anharmonischen Kraftkonstanten explizit zu berücksichtigen. Ähnliches nehmen wir auch für die anderen III-V Halbleiter an. Anders dagegen sollten sich stärker polare Materialien verhalten. Dort wird ein sehr großer Einfluß des elektrischen Feldes vermutet, so daß sogar die Linienbreite hauptsächlich dadurch bestimmt werden könnten. Dies sind Substanzen wie etwa Galliumnitrid (GaN) oder Perowskite.

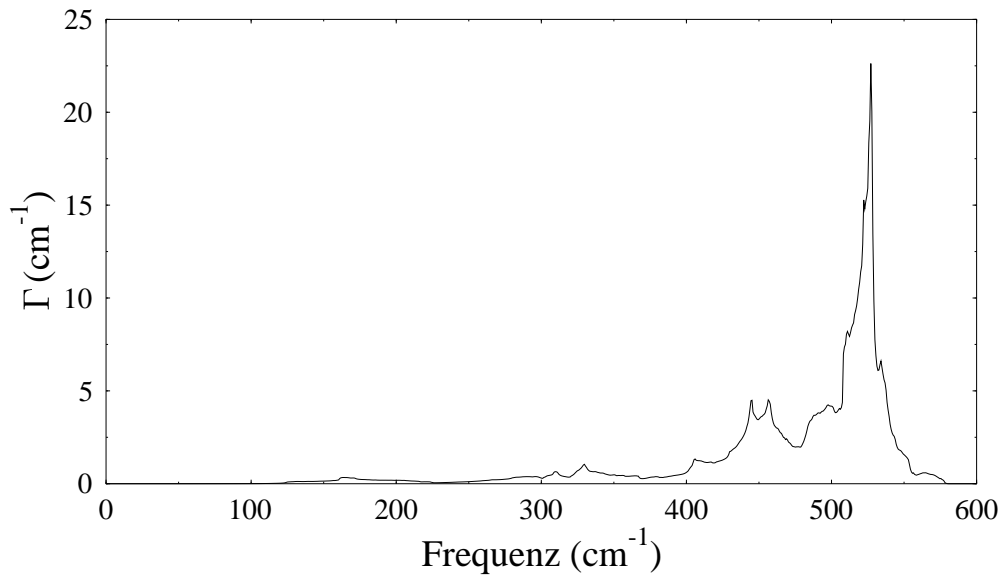


Abb. 5.26: Dämpfungsfunktion der LO-Mode von GaAs bei einer Temperatur von 0 K. Dargestellt ist nur der direkt aus den anharmonischen Kraftkonstanten, ohne Korrekturen gerechnete Teil.

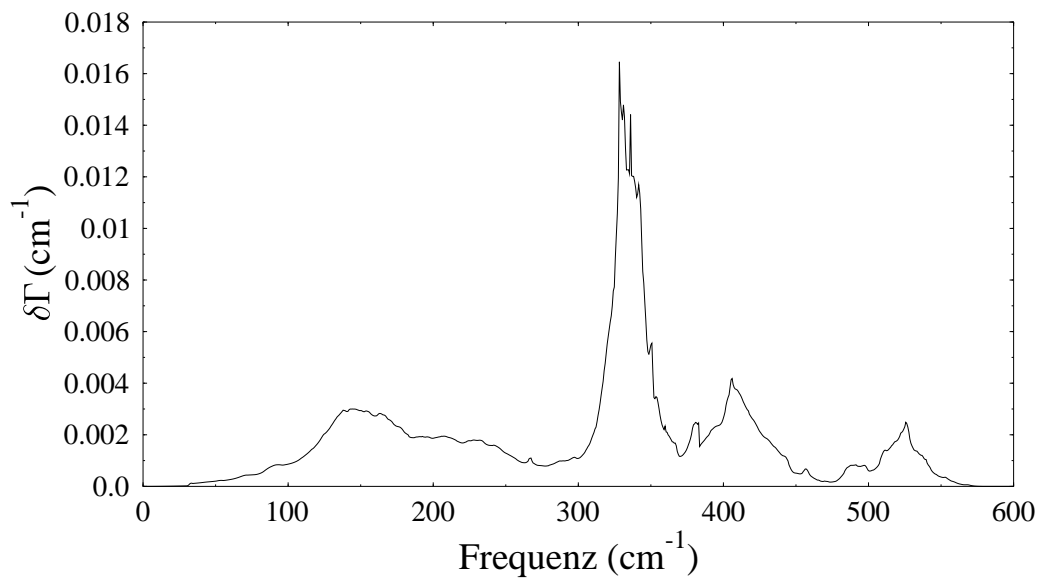


Abb. 5.27: Betragsmässige Korrektur zur obigen Dämpfungsfunktion aufgrund des elektrischen Feldes der LO-Mode, mittels des nichtlinearen Dipolmoments bestimmt.

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden anharmonische Effekte in Element- und III-V-Halbleiter untersucht. Für die verschiedenen nichtlinearen Entwicklungskoeffizienten sind jeweils die analytische Formel im Rahmen der DFT hergeleitet und in bereits vorhandene Programme zur DFPT integriert worden.

Dabei sind erstmals beliebige anharmonische Kopplungskoeffizienten dritter Ordnung zugänglich. Damit war es möglich, die Phonon-Phonon-Kopplung in nichtpolaren Materialien zu betrachten. Als erstes Beispiel wurden Linienbreiten von Phononmoden mit beliebigem Wellenvektor für Silizium und Germanium berechnet. Bislang war dies nur am Γ -Punkt möglich. Theoretisch ist es nun auch möglich, den Peierlsschen Stoßoperator [Kle58] und damit die thermische Leitfähigkeit zu bestimmen. Dies ist jedoch noch ein Gegenstand laufender Forschungsarbeiten.

Desweiteren haben wir statische nichtlineare Suszeptibilitäten bestimmt. Dabei wurde der von Dal Corso *et al.* [Cor96] aufgezeigte Weg gewählt. Im Rahmen der Anwendbarkeit auf diese Größe sind wir mit dem Ergebnis sehr zufrieden.

Neuartig ist die Möglichkeit, Ramanensoren auf direktem Wege mittels des $(2n+1)$ -Theorems zu berechnen. Dieser war bislang nur durch eine *Frozen-phonon*-Methode zugänglich [Win93, Bar01], welche mit einem enormen Rechenaufwand verbunden ist. Ein Vergleich der Ergebnisse beider Verfahren zeigte eine hervorragende Übereinstimmung.

Zur Auswertung der Dipolkoeffizienten zweiter Ordnung wurde desweiteren ein Programm entwickelt. Diese sind zum ersten Mal auf direktem Wege zugänglich. Als Test für diese Koeffizienten bot sich dabei die Infrarotabsorption der Elementhalbleiter an, da diese aufgrund der Inversionssymmetrie in führender Ordnung von diesen Dipolkoeffizienten dominiert wird. Unserere *ab-initio* Spektren sind mit experimentellen Daten in großem Einklang.

Somit ist es nun erstmals möglich, alle dritten Ableitungen der Gesamtenergie, bei denen sowohl ein elektrisches Feld als auch atomare Auslenkungen als Störung auftreten, direkt mittels Dichtefunktionaltheorie zu berechnen.

Eine Theorie zur Ermittlung des Einflusses des elektrischen Feldes auf die anharmonischen Kopplungskoeffizienten wurde erstellt und auf GaAs angewendet. Hier zeigte sich, daß bei

dieser Substanz der Beitrag des elektrischen Feldes zur Linienbreite der LO-Mode verschwindend gering ist. Damit haben wir als erstes eine Möglichkeit, die Änderung einer Linienbreite aufgrund der zusätzlichen Dichteänderung zu bestimmen.

Ein entgegengesetztes Verhalten ist bei Perowskiten zu erwarten, da hier aufgrund der Ferroelektrizität der Einfluß eines elektrischen Feldes wesentlich größer sein dürfte. Dies zeigt sich schon bei der sehr großen LO-TO-Aufspaltung.[Zho94] Bislang ist es aber noch nicht möglich, mit unseren Programmen die Kopplungs- und Dipolkoeffizienten derartiger Materialien zu betrachten. Der Grund hierfür liegt in der Verwendung von normerhaltenden Pseudopotentialen und dem damit verbundenen sehr hohen Rechenaufwand.

Die Ergebnisse aller berechneter physikalischer Größen beweisen, daß die DFPT in der Lage ist, direkt mittels des $(2n + 1)$ -Theorems nichtlineare Entwicklungskoeffizienten zu bestimmen. Unsere verwendeten Programme basieren auf einer Vorgängerversion des Programmpakets PWSCF [PWSCF] von Baroni *et al.*

Im letzten Jahr zeigt sich ein neuer Trend in der Wissenschaft: Programme frei ins Internet zu stellen, um so eine breite Entwickler- und Nutzergemeinde zu bekommen. Beispiele sind hierfür die enorm leistungsfähigen Programmpakete PWSCF und ABINIT [ABI01]. Bisher beschränken sie sich aber auf höchstens zweite Ordnung. Hier ist es wünschenswert, auch dritte Ordnung einzubeziehen.

Dabei wird auch an eine Implementierung von ultraweichen Pseudopotentialen [Van90] im Formalismus der dritten Ordnung gedacht. Im Rahmen der DFPT ist dies bereits in PWSCF für harmonische Kraftkonstanten geschehen.[Cor97] Der Rechenaufwand kann dadurch um ein Vielfaches reduziert werden, da sich einer der Konvergenzparameter (nämlich die Abschneideenergie) deutlich verringert.

Weiter wird die Einbeziehung dieser Theorie in den Code ABINIT [ABI01] angestrebt. Hier wird zur Zeit an einer Implementierung der sog. PAW-Methode [Kre99] gearbeitet. Auch diese könnte dann von uns auf die dritte Ordnung angewandt werden. Mit Prof. Gonze (dem Urheber von ABINIT) wurde bereits eine Zusammenarbeit vereinbart, und es ist ihm und uns, sowie einer größeren Nutzergemeinde ein großes Anliegen, daß das Programm um die Entwicklungskoeffizienten der dritten Ordnung erweitert wird. Vor allem die Implementierung der PAW-Methode in der Störungstheorie stellt eine große Herausforderung dar, es hat sich aber gezeigt, daß der Rechenaufwand durch die PAW-Methode nochmals verringert werden kann.

Die Implementierung in verschiedene Codes erscheint deshalb sinnvoll, da man eine bessere Kontrolle über die Ergebnisse erhält und man jeweils abgestimmt auf das jeweilige Problem die Vorteile des einen oder anderen Code nutzen kann.

Sind dann die verbesserten Versionen verfügbar, so kann man weitere, technisch relevante Substanzen untersuchen. Dabei hat man vor allem GaN, das als Halbleiter mit großer

Bandlücke technische Bedeutung besitzt, wie auch Perowskite, welche ferro- bzw. antiferroelektrisch sind, im Auge. Bemerkenswert sind bei diesen Substanzen die nichtlinearen elektro-optischen Eigenschaften. Diese konnten bislang aufgrund des numerischen Aufwands bei der Beschreibung des Sauerstoffs in den Perowskiten noch nicht berechnet werden.

Auch sollte bei diesen Materialien der Einfluß eines elektrischen Feldes auf die anharmonischen Kraftkonstanten eine große Rolle spielen. Mit der hier vorgeschlagenen Theorie und deren erweiterten Implementierung wird es dann erstmals möglich sein, auch Anharmonizitäten in diesen Systemen zu untersuchen. Gedacht ist dabei vor allem an die temperaturabhängige Frequenzverschiebung. Geklärt werden soll, ob das *Soft-mode*-Verhalten durch den Einfluß der Entwicklungskoeffizienten bezüglich des elektrischen Feldes erklärt werden kann. Auch Perowskite mit Mischungen auf dem Untergitter der Übergangsmetalle, wie beispielsweise PMN ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$) und PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$) [Bel98, Bel99], erfreuen sich zur Zeit in der Forschungsgemeinde besonderer Aufmerksamkeit, da diese als nichtflüchtige Speicherelemente eingesetzt werden könnten.

Nach dem Transfer der Routinen zur Berechnung der Energien in dritter Ordnung könnten diese dann zusätzlich erweitert werden, um auch Metalle beschreiben zu können. Dazu müßte man eine Verschmierungsfunktion zwischen den höchsten Valenzzuständen und den niedrigsten Leitungsbandzuständen einführen. In den vorhandenen Programmen der linearen Antworttheorie ist der metallische Fall bereits berücksichtigt.

Eine weitere Verbesserung würde die Einbeziehung der Spinfreiheitsgrade in den Formalismus der dritten Ordnung sein. Hierzu muß allerdings zunächst die Theorie ausgearbeitet werden. Damit könnte dann erstmalig der Einfluß des Spins auf anharmonische Effekt, wie Linienbreiten und temperaturabhängige Frequenzverschiebung, untersucht werden.

Anhang A

Polarisation im Vielteilchensystem

Wie in Abschnitt 2.2 bereits besprochen wurde, war bis vor kurzem das Problem der Polarisation in einem unendlich ausgedehnten Festkörper nicht geklärt.

Im Rahmen der DFT lösten es King-Smith und Vanderbilt [Kin93]. Wie läßt sich jedoch eine allgemeine Formulierung der Polarisation mit Hilfe der Vielteilchenwellenfunktion finden? Die Antwort auf diese Frage gab Resta [Res98].

In diesem Abschnitt soll diese Lösung kurz skizziert werden, indem von dem eindimensionalen Fall auf den allgemeinen geschlossen wird.

A.1 Eindimensionales Problem

Die Berechnung muß wie im Rahmen der DFT über den Erwartungswert des Ortsoperators geschehen. Wie kann man diesen für periodische Randbedingungen vernünftig definieren? Zuerst wollen wir uns auf ein einzelnes Elektron in einer Dimension betrachten. Für ein endlichen Systems kann er einfach als

$$\langle x \rangle = \int dx x |\psi(x)|^2 \quad (\text{A.1})$$

definiert werden, da hier die Wellenfunktion und damit auch die Wahrscheinlichkeitsdichte für x gegen unendlich nach Null exponentiell abklingen. Bei periodischen Randbedingungen ist dies nicht so, da hier das Integral von Gleichung (A.1) divergiert. Desweiteren ist zwar $\psi(x)$ eine periodische Funktion, aber $x\psi(x)$ ist keine periodische Funktion. Deshalb sind beide auf verschiedenen Hilberträumen definiert. Wie kann man nun eine Größe angeben, welche einen sinnvollen Wert für den Mittelwert der Verteilung liefert.

Um dies zu lösen betrachtet man die folgende komplexe Zahl

$$z = \langle \psi | e^{i\frac{2\pi}{L}x} | \psi \rangle = \int_0^L dx e^{i\frac{2\pi}{L}x} |\psi(x)|^2, \quad (\text{A.2})$$

mit L als Periodizitätslänge. Ist nun $|\psi(x)|^2$ periodisch, so gibt es eine Funktion $n_{\text{loc}}(x)$ mit den folgenden Eigenschaften:

$$\int_{-\infty}^{\infty} n_{\text{loc}}(x) dx = 1, \quad (\text{A.3})$$

$$|\psi(x)|^2 = \sum_{m=-\infty}^{\infty} n_{\text{loc}}(x - x_0 - mL). \quad (\text{A.4})$$

Zusätzlich kann man ohne Einschränkung annehmen, daß

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \, x n_{\text{loc}}(x) = 0 \quad (\text{A.5})$$

ist. Dies bedeutet, daß x_0 der Mittelwert der Verteilung ist. Damit läßt sich z als

$$z = e^{i\frac{2\pi}{L}x_0} \tilde{n}_{\text{loc}}\left(-\frac{2\pi}{L}\right) \quad (\text{A.6})$$

darstellen, wobei \tilde{n}_{loc} die Fouriertransformierte von n_{loc} ist. Ist das Elektron in einem Bereich wesentlich kleiner als L lokalisiert, so ergibt sich für \tilde{n}_{loc}

$$\tilde{n}_{\text{loc}}\left(-\frac{2\pi}{L}\right) = 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \, x^2 n_{\text{loc}}(x) + \mathcal{O}(L^{-3}). \quad (\text{A.7})$$

Der Mittelwert des Ortsoperators ist durch

$$\langle x \rangle = \frac{L}{2\pi} \text{Im} \log z \quad (\text{A.8})$$

gegeben.

Man hat eine Darstellung des Erwartungswertes des Ortsoperators gefunden, welche folgende Bedingungen erfüllt [Res99b]:

- $\langle x \rangle$ ist modulo L definiert.
- $\langle x \rangle$ ist ein Spezialfall einer Berry-Phase und zwar derjenigen, in dem die Phasenbeziehung nur eines einzigen Punktes berechnet wird.
- Im delokalisierten Fall ist $\langle x \rangle$ nicht wohldefiniert, da hier $|\psi(x)|^2 = \frac{1}{L}$ und somit $z = 0$ ist.
- Die zeitliche Ableitung $\frac{e}{L} \frac{d\langle x \rangle}{dt} = \langle j \rangle$ ist gerade der adiabatische Strom, welcher durch die Probe fließt. Damit ist auch die wichtige physikalische Eigenschaft der Polarisierung gegeben.
- Durch die Zahl z ist auch ein Maß für die Lokalisation gegeben und zwar genauer durch $-\log |z|$.

A.2 Many-Body Phase Operator

Im Falle eines N -Elektronensystems definiert man sich analog für $X = \sum_{i=1}^N x_i$ die komplexe Zahl

$$z_N = \langle \Psi | e^{i\frac{2\pi}{L}X} | \Psi \rangle. \quad (\text{A.9})$$

Dabei wird der Operator $e^{i\frac{2\pi}{L}X}$ als **Many-Body Phase Operator** bezeichnet. Der Erwartungswert ergibt sich analog zu dem eindimensionalen Fall

$$\langle X \rangle = \frac{L}{2\pi} \text{Im} \log z_N. \quad (\text{A.10})$$

Diese Formel ist für alle Festkörper gültig. Es werden keine Annahmen, wie periodische Randbedingungen oder die Darstellbarkeit als Slaterdeterminante, an das System gestellt. Der *Many-Body Phase Operator* ist ein multiplikativer Operator. Im Gegensatz zu dem Ortsoperator, der sich aus der Summe von N identischen Operatoren, die je auf eine elektronische Koordinate getrennt wirken, ist hier die Kenntnis der N -Elektronen-Wellenfunktion explizit notwendig. Zu beachten ist, daß der Many-Body Phase Operator ein unitärer Operator und kein hermitescher ist. Der Ortserwartungswert ist dementsprechend die Phase eines unitären Operators und nicht einfach der Erwartungswert eines hermiteschen Operators.

Die relevante physikalische Eigenschaft, also die Beschreibung eines Stromes durch den Kristall bei zeitlicher Änderung der Polarisation, ist auch hier wieder gegeben [Res98].

Betrachtet man ein System von nichtwechselwirkenden Elektronen, wie es in der DFT der Fall ist, so läßt sich diese Formel auf die Form von Gleichung (2.17) bringen [Res98].

Auch hier besteht eine enge Beziehung zu der Definition der Lokalisation.

Anhang B

Externe makroskopische Felder

Eine große Problematik im Rahmen der DFT ist die Beschreibung eines externen elektrischen Feldes. So ist es zwar prinzipiell möglich, die Dielektrizitätskonstante mittels DFPT zu berechnen. Vergleicht man diese aber mit experimentellen Daten, so zeigt sich ein Fehler von etwa 10%. Der Fehler wird auch nicht vom Übergang von der LDA zur verallgemeinerten Gradienten Näherung (*Generalized Gradient Approximation*, GGA) verbessert [Cor94b].

Dies ist deshalb so erstaunlich, da die Dielektrizitätskonstante eine Grundzustandseigenschaft des Kristalls ist und somit im Rahmen der DFT exakt beschreibbar sein müßte. Ein Problem hierbei ist, daß ein äußeres elektrisches Feld im Rahmen der DFT nicht exakt beschrieben werden kann.

Im folgendem soll eine mögliche Erweiterung der DFT zur sogenannten **Dichte-Polarisations-Funktionaltheorie** gezeigt werden.

B.1 Polarisationsabhängige Funktionale

Betrachtet man einen Halbleiter in einem Feld, so dürfen die Funktionale nicht allein von der Dichte abhängen. Zum Beispiel beeinflussen äußere Ladungen aufgrund von langreichweitigen Effekten die *bulk*-Region. Es tritt bei der Beschreibung ein zusätzlicher Term von der Gestalt $e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}$ auf. Diese lineare Abhängigkeit bewirkt, daß das Funktional nicht nach unten beschränkt ist. Eine direkte Folge davon ist, daß es keinen Grundzustand im elektrischen Feld gibt. Hat man nämlich einen unendlich ausgedehnten Kristall im externen Feld, so kann man die Elektronen um ein vielfaches eines Gittervektors gegen das Feld verschieben, ohne etwas an der Periodizität zu ändern, aber die Energie würde sich stets verringern. Dies hat nun zur Folge, daß in einem externen Feld die DFT nicht ausreicht und man eine Verschmelzung mit der dielektrische Theorie zustande bringen muß. Als Folge werden die Funktionale nicht allein von der Dichte, sondern zusätzlich von der Polaris-

tion abhängen [Gon95c, Gon97c, Gon97d, Mar97b, Mar98]. Man benötigt nun einen neuen Formalismus. Dieser muß zum einen beinhalten, daß bei $\mathbf{E}_{\text{mak}} = 0$ alle Information des Systems in der Dichte beinhaltet sind. Denn in diesem Fall ist keine Kopplung an ein externes Feld vorhanden. Dies gilt auch bei Kristallen, die spontane Polarisation aufweisen. Für diese Grundzustandspolarisation existiert eine eindeutige Zuordnung zu einer Dichte. Betrachten man den Fall, bei dem ein externes Feld $\mathbf{E}_{\text{mak}} \neq 0$ im Kristall gegeben ist, so muß man als erstes berücksichtigen, daß die Wellenfunktionen weiterhin periodisch sind. Dies erreicht man durch die Theorie der asymptotischen invarianten Unterräume [Nen91]. In diesen Räumen existiert dann ein Funktional in dem die Polarisation an das externe Feld mittels $-\Omega \mathbf{E}_{\text{mak}} \cdot \mathbf{P}_{\text{mak}}$ koppelt. \mathbf{P}_{mak} ist eine von der Dichte unabhängige Variable. Dieses ist, im Gegensatz zu dem linearen, nach unten beschränkt, und es existiert somit ein Zustand mit minimaler Energie. Dies ist kein Grundzustand, sondern ein metastabiler, welcher eine sehr lange Lebensdauer hat. Daß ein physikalischer Zustand in einem elektrischen Feld gerade dieses Verhalten aufweist, ist schon aus der Theorie von Dielektrika in Feldern bekannt. Auch bei den Kohn-Sham-Gleichungen muß die Polarisationsabhängigkeit berücksichtigt werden. Dies ist insbesondere bei der Austauschwechselwirkung notwendig. Die Kohn-Sham-Gleichungen müssen auch im Falle $\mathbf{E}_{\text{mak}} = 0$ von der Polarisation abhängen, denn das nichtwechselwirkende System muß die Polarisation des wechselwirkenden Systems wiedergeben.

B.2 Dichte und Polarisation

Im folgendem wird die Eindeutigkeit des Grundzustandes betrachtet, wenn zusätzlich die Polarisation in den Funktionalen berücksichtigt wird. Seien dazu $|\psi\rangle$ und $|\psi'\rangle$ zwei Zustände zu zwei verschiedenen Hamiltonians H und H' . Die zugehörigen periodischen externen Potentiale werden mit v_{ext} und v'_{ext} und die elektrischen Felder \mathbf{E}_{mak} und \mathbf{E}'_{mak} bezeichnet. Nimmt man nun an, daß in beiden Fällen die Dichten n und n' und die Polarisationen \mathbf{P} und \mathbf{P}' gleich sind, dann gilt nach dem Ritzschen Prinzip

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \psi | H | \psi \rangle < \langle \psi' | H | \psi' \rangle \\ &= E'_0 - \int d^3r (v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) + \Omega (\mathbf{E}_{\text{mak}} - \mathbf{E}'_{\text{mak}}) \cdot \mathbf{P}_{\text{mak}} . \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

Die gleiche Vorgehensweise für E'_0 liefert

$$E'_0 + E_0 < E'_0 + E_0 , \quad (\text{B.2})$$

also den erwünschten Widerspruch.

Somit muß das Energiefunktional von der Dichte und der Polarisation abhängig sein, speziell in diesem Fall die kinetische Energie der unabhängigen Teilchen $T_{\text{ind}}[n, \delta \mathbf{P}]$, sowie die

Austauschkorrelationsenergie $E_{xc}[n, \delta \mathbf{P}]$ [Jan91]. Die Abhängigkeit der Austauschkorrelationsenergie von der Polarisierung wird als ein polarisiertes Austauschkorrelations-Loch $\langle n_{xc}(u) \rangle$ gedeutet.

B.3 Modifizierte Kohn-Sham Gleichungen

Ausgehend von diesem erweiterten Hohenberg-Kohn-Theorem stellt sich nun die Frage nach modifizierten Kohn-Sham-Gleichungen. Dazu betrachtet man analog das Variationsprinzip, das aber jetzt bezüglich sowohl der Dichte als auch der makroskopischen Polarisierung angewendet werden muß. Dies lautet dann

$$\frac{\delta E[n, \delta \mathbf{P}_{\text{mak}}]}{\delta n(\mathbf{r})} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial E[n, \delta \mathbf{P}_{\text{mak}}]}{\partial \mathbf{P}(\mathbf{r})} = 0, \quad (\text{B.3})$$

mit der Gesamtenergie $E[n, \delta \mathbf{P}_{\text{mak}}] = -\Omega \mathbf{E}_{\text{mak}} \cdot \mathbf{P}_{\text{mak}} + E_{\text{ext}}[n] + F[n, \delta \mathbf{P}_{\text{mak}}]$. Dabei teilt sich das Funktional F , wie üblich, in $F[n, \delta \mathbf{P}_{\text{mak}}] = T_{\text{ind}}[n, \delta \mathbf{P}_{\text{mak}}] + E_H[n] + E_{xc}[n, \delta \mathbf{P}_{\text{mak}}]$ auf. Dies liefert für die Variation nach der Polarisierung

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_{\text{ind}}}{\partial \mathbf{P}_{\text{mak}}} + \frac{\partial E_{xc}}{\partial \mathbf{P}_{\text{mak}}} - \Omega \cdot \mathbf{E}_{\text{mak}} &= \\ -\Omega \cdot (E_{T,\text{mak}} + E_{xc,\text{mak}} + E_{\text{mak}}) &= 0. \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

In Gleichung (B.4) treten nun zusätzlich zu dem physikalisch angelegten Feld E_{mak} noch zwei weitere effektive Felder $E_{T,\text{mak}}$ und $E_{xc,\text{mak}}$ in Erscheinung. Diese beruhen auf der Abhängigkeit der Funktionale von der Polarisierung und sind keine wahren elektrischen Felder, da diese nicht auf alle Ladungen im Kristall wirken, sondern nur auf die Elektronen. Im Falle des Austauschkorrelationsfeldes denkt man sich das Austauschkorrelationsloch so polarisiert, daß die Wechselwirkung dieses Loches mit den Elektronen gerade einem elektrischen Feld dieser Größe entspricht.

Betrachtet man den Fall, bei dem im Kristall kein elektrisches Feld ($\mathbf{E}_{\text{mak}} = \mathbf{0}$) herrscht, so heben sich die beiden effektiven Felder gemäß Gleichung (B.4) exakt auf, und man erhält lediglich eine Abhängigkeit von der Dichte. Bei einem elektrischen Feld im Festkörper ($E_{\text{mak}} \neq 0$) entsteht ein Gleichgewichtszustand, in dem das externe elektrische Feld genau von den beiden effektiven elektrischen Feldern ausgeglichen wird. Dies entspricht dem metastabilen Zustand. Zur Beschreibung eines Kristalls eignen sich als Kohn-Sham-Orbitale periodische Funktionen $\psi_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ mit einem periodischen Anteil $u_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Mit diesen ergibt sich

die Euler-Lagrange-Gleichung

$$\begin{aligned} \frac{\delta E[n(\mathbf{r}), \delta \mathbf{P}_{\text{mak}}]}{\delta u_{v\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})} &= \frac{\delta T_{\text{ind}}[u_{v\mathbf{k}}]}{\delta u_{v\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})} + \int d^3r' \left(\frac{\delta(E_{\text{H}} + E_{\text{xc}})}{\delta n(\mathbf{r}')} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}') \right) \\ &\times \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta u_{v\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})} - (\Omega \mathbf{E}_{\text{mak}} + \Omega \mathbf{E}_{\text{xc,mak}}) \frac{\delta \mathbf{P}_{\text{mak}}}{\delta u_{v\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})} = 0, \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

mit der Zwangsbedingung $\langle u_{v\mathbf{k}} | u_{v\mathbf{k}}^* \rangle = 0$. Mit Hilfe von $\frac{\delta \mathbf{P}_{\text{mak}}}{\delta u_{v\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})} = \frac{i}{(2\pi)^3} \nabla_{\mathbf{k}} u_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ erhält man schließlich die erweiterte Kohn-Sham-Gleichung

$$\begin{aligned} H_{\text{KS}}(\mathbf{k}) u_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \left(-\frac{1}{2} (\nabla + i\mathbf{k})^2 + V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \right. \\ &\quad \left. - \Omega (\mathbf{E}_{\text{mak}} + \mathbf{E}_{\text{xc,mak}}) \frac{i}{(2\pi)^3} \nabla_{\mathbf{k}} \right) u_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= \varepsilon_{v\mathbf{k}} u_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r}) . \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

In dieser Gleichung treten keine nichtperiodischen Anteile der Form $\mathbf{E}_{\text{mak}} \cdot \mathbf{r}$ auf, sondern der Summand mit dem Vorfaktor Ω beinhaltet alle Effekte, die auf ein elektrisches Feld zurückgehen. Zu beachten ist dabei, daß der Polarisationsoperator semilokal im \mathbf{k} -Raum ist. Dies bedeutet, daß man Orbitale verwenden muß, die sowohl differenzierbar nach \mathbf{r} als auch nach \mathbf{k} sein müssen. Desweiteren kann man diese Gleichung nicht an jedem \mathbf{k} -Punkt einzeln lösen und dann die Dichte bilden, sondern jetzt benötigt man explizit die Orbitale an den nächsten Punkten, falls man die Ableitung durch finite Differenzen ersetzt.

Literaturverzeichnis

- [ABI01] Der Abinit-Code ist ein gemeinsames Projekt der Universite Catholique de Louvain, Corning Incorporated, und anderen Mitwirkenden (URL <http://www.pcpm.ucl.ac.be/abinit>). Aktuell haben drei andere Institute signifikant zu der ABINITv3 Leistungen beigetragen: die Universite de Liege, das Commissariat a l'Energie Atomique, Mitsubishi Chemical Corp.
- [Ash76] N. W. ASHCROFT und N. D. MERMIN, *Solid State Physics*, Hrsg: D. G. Crane, Saunders College Publishing, Fort Worth, 1976.
- [Aul96] W. G. AULBUR, L. JÖNSSON und J. W. WILKINS, Polarization-dependent density-functional theory and quasiparticle theory: Optical response beyond local-density approximations, *Phys. Rev. B* **54**, 8540 (1996).
- [Bac82] G. B. BACHELET, D. R. HAMANN und M. SCHLÜTER, Pseudopotentials that work: from H to Pu, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- [Bar] U. VON BARTH und R. CAR, unveröffentlicht.
- [Bar01] S. BARONI, S. DE GIRONCOLI, A. DAL CORSO und P. GIANNOZZI, Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515 (2001).
- [Bar86] S. BARONI und R. RESTA, Ab initio calculation of the low-frequency Raman cross section in silicon, *Phys. Rev. B* **33**, 5969 (1986).
- [Bar87a] S. BARONI, P. GIANNOZZI und A. TESTA, Green's-Function Approach to Linear Response in Solids, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1861 (1987).
- [Bar87b] S. BARONI, P. GIANNOZZI und A. TESTA, Elastic Constants of Crystals from Linear-Response Theory, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2662 (1987).

-
- [Bel98] L. BELLAICHE, J. PADILLA und D. VANDERBILT, Ferroelectric effects in PZT, in *First-Principles Calculations for Ferroelectrics. Fifth Williamsburg Workshop*, Hrsg. R. COHEN, S. 11, AIP, 1998.
- [Bel99] L. BELLAICHE und D. VANDERBILT, Intrinsic piezoelectric response in perovskite alloys: PMN-PT versus PZT, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1347 (1999).
- [Ber84] M. BERRY, Quantal phase factors accompanying adiabatic changes, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **392**, 45 (1984).
- [Ber97a] F. BERNARDINI, V. FIORENTINI und D. VANDERBILT, Polarization-Based Calculation of the Dielectric Tensor of Polar Crystals, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3958 (1997).
- [Ber97b] F. BERNARDINI, V. FIORENTINI und D. VANDERBILT, Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrids, *Phys. Rev. B* **56**, 10024 (1997).
- [Bil84] H. BILZ, D. STRAUCH und R. K. WEHNER, *Handbuch der Physik Vol. 25/IIa*, Hrsg: S. Flügge, Springer, Berlin, 1984.
- [Blo62] E. I. BLOUNT, Formalisms of Band Theory, *Solid State Phys.* **13**, 305 (1962).
- [Bor54] M. BORN und K. HUANG, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford University Press, Oxford, 1954.
- [Bru86] P. BRÜESCH, *Phonons: Theory and Experiments II*, Hrsg: P. Fulde, Berlin, Springer, 1986.
- [Cho76] M. M. CHOY und R. L. BYER, Accurate second-order susceptibility measurements of visible and infrared nonlinear crystals, *Phys. Rev. B* **14**, 1693 (1976).
- [Cor00] A. DAL CORSO und S. DE GIRONCOLI, Ab initio phonon dispersions of Fe and Ni, *Phys. Rev. B* **62**, 273 (2000).
- [Cor94a] A. DAL CORSO und F. MAURI, Wannier and Bloch orbital computation of the nonlinear susceptibility, *Phys. Rev. B* **50**, 5756 (1994).
- [Cor94b] A. DAL CORSO, S. BARONI und R. RESTA, Density-functional theory of the dielectric constant: Gradient-corrected calculation for silicon, *Phys. Rev. B* **49**, 5323 (1994).

-
- [Cor96] A. DAL CORSO, F. MAURI und A. RUBIO, Density-functional theory of the nonlinear optical susceptibility: Application to cubic semiconductors, *Phys. Rev. B* **53**, 15638 (1996).
- [Cor97] A. DAL CORSO, A. PASQUARELLO und A. BALDERESCHI, Density-functional perturbation theory for lattice dynamics with ultrasoft pseudopotentials, *Phys. Rev. B* **56**, 11369 (1997).
- [Deb00] A. DEBERNARDI, Anharmonic effects in the phonons of III-V semiconductors: first principles calculations, *Solid State Commun.* **113**, 1 (2000).
- [Deb01] A. DEBERNARDI, C. ULRICH, M. CARDONA und K. SYASSEN, Pressure Dependence of Raman Linewidth in Semiconductors, *phys. stat. sol. (b)* **223**, 213 (2001).
- [Deb94] A. DEBERNARDI und S. BARONI, Third-order density-functional perturbation theory: a practical implementation with applications to anharmonic couplings in Si, *Solid State Commun.* **91**, 813 (1994).
- [Deb95] A. DEBERNARDI, S. BARONI und E. MOLINARI, Anharmonic Phonon Lifetimes in Semiconductors from Density-Functional Perturbation Theory, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1819 (1995).
- [Deb98a] A. DEBERNARDI, Phonon linewidth in III-V semiconductors from density-functional perturbation theory, *Phys. Rev. B* **57**, 12847 (1998).
- [Deb98b] A. DEBERNARDI und M. CARDONA, Dependence of phonon linewidths in semiconductors on temperature and isotopic composition, *Il Nuovo Cimento* **20**, 923 (1998).
- [Deb99] A. DEBERNARDI, C. ULRICH, K. SYASSEN und M. CARDONA, Raman linewidths of optical phonons in 3C-SiC under pressure: First-principles calculations and experimental results, *Phys. Rev. B* **59**, 6774 (1999).
- [Dre90] R. M. DREIZLER und E. K. U. GROSS, *Density Functional Theory*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1990.
- [Fee70] J. H. MCFEE, G. D. BOYD und P. H. SCHIMDT, Optical Coefficients of Te and GaAs by Comparison with Ag₃SbS₃, *Appl. Phys. Lett.* **17**, 57 (1970).

- [Fer97] P. FERNÁNDEZ, A. DAL CORSO, A. BALDERESCHI und F. MAURI, First-principles Wannier functions of silicon and gallium arsenide, *Phys. Rev. B* **55**, 1909 (1997).
- [Fer98] P. FERNÁNDEZ, A. DAL CORSO und A. BALDERESCHI, Ab initio study of the dielectric properties of silicon and gallium arsenide using polarized Wannier functions, *Phys. Rev. B* **58**, 7480 (1998).
- [Gho95] P. GHOSEZ, X. GONZE, P. LAMBIN und J.-P. MICHENAUD, Born effective charges of barium titanate: band-by-band decomposition and sensitivity to structural features, *Phys. Rev. B* **51**, 6765 (1995).
- [Gho96] P. GHOSEZ, X. GONZE und J.-P. MICHENAUD, Coulomb interaction and ferroelectric instability of BaTiO₃, *Europhys. Lett.* **33**, 713 (1996).
- [Gho98] P. GHOSEZ, X. GONZE und J.-P. MICHENAUD, Ab initio phonon dispersion curves and interatomic force constants of barium titanate, *Ferroelectrics* **206**, 205 (1998).
- [Gho99] P. GHOSEZ, E. COCKAYNE, U. V. WAGHMARE und K. M. RABE, Lattice dynamics of BaTiO₃, PbTiO₃, and PbZrO₃: A comparative first-principles study, *Phys. Rev. B* **60**, 836 (1999).
- [Gia91] P. GIANNOZZI, S. DE GIRONCOLI, P. PAVONE und S. BARONI, Ab initio calculation of phonon dispersion in semiconductors, *Phys. Rev. B* **43**, 7231 (1991).
- [Gil75] G. GILAT und N. R. BHARATIYA, Tetrahedron method of zone integration: Inclusion of matrix elements, *Phys. Rev. B* **12**, 3479 (1975).
- [Gir95] S. DE GIRONCOLI, Lattice dynamics of metals from density-functional perturbation theory, *Phys. Rev. B* **51**, 6773 (1995).
- [God94] R. W. GODBY und L. J. SHAM, Exchange-correlation potentials at semiconductor interfaces, *Phys. Rev. B* **49**, 4035 (1994).
- [Gon89] X. GONZE und J.-P. VIGNERON, Density-functional approach to nonlinear-response coefficients of solids, *Phys. Rev. B* **39**, 13120 (1989).
- [Gon92] X. GONZE, D. C. ALLAN und M. P. TETER, Dielectric tensor, effective charges, and phonons in alpha-quartz by variational density-functional perturbation theory, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3603 (1992).

-
- [Gon95a] X. GONZE, Perturbation expansion of variational principles at arbitrary order, Phys. Rev. A **52**, 1086 (1995).
- [Gon95b] X. GONZE, Adiabatic density-functional perturbation theory, Phys. Rev. A **52**, 1096 (1995).
- [Gon95c] X. GONZE, P. GHOSEZ und R. W. GODBY, Density-Polarization Functional Theory of the response of a Periodic Insulating Solid to an Electric Field, Phys. Rev. Lett. **74**, 4035 (1995).
- [Gon97a] X. GONZE, First-principle responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: Implementation of a conjugate-gradient algorithm, Phys. Rev. B **55**, 10337 (1997).
- [Gon97b] X. GONZE und C. LEE, Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory, Phys. Rev. B **55**, 10355 (1997).
- [Gon97c] X. GONZE, P. GHOSEZ und R. W. GODBY, Polarization Dependence of the Exchange Energy, Phys. Rev. Lett. **78**, 2029 (1997).
- [Gon97d] X. GONZE, P. GHOSEZ und R. W. GODBY, Density-Functional Theory of Polar Insulators, Phys. Rev. Lett. **78**, 294 (1997).
- [Hed65] L. HEDIN, New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem, Phys. Rev. **139**, A796 (1965).
- [Hoh64] P. HOHENBERG und W. KOHN, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [Ike78] M. IKEZAWA und M. NANBA, Two-Phonon Difference Absorption Spectra in Ge Crystals, J. Phys. Soc. Jpn. **45**, 148 (1978).
- [Ike81] M. IKEZAWA und M. ISHIGAME, Far-Infrared Absorption Due to the Two-Phonon Difference Process in Si, J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 3734 (1981).
- [Irm96] G. IRMER, M. WENZEL und J. MONECKE, The Temperature Dependence of the LO(Γ) and TO(Γ) Phonons in GaAs and InP, phys. stat. sol. (b) **195**, 85 (1996).
- [Jan91] H. J. F. JANSSEN, Many-body properties calculated from the Kohn-Sham equations in density-functional theory, Phys. Rev. B **43**, 12025 (1991).

- [Kin93] R. KING-SMITH und D. VANDERBILT, Theory of polarization of cristalline solids, Phys. Rev. B **47**, 1651 (1993).
- [Kle58] P. G. KLEMENS, Thermal Conductivity and Lattice Vibrational Modes, Solid State Phys. **37**, 99 (1958).
- [Koh65] W. KOHN und L. J. SHAM, Self-consistent Calculations including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. **A140**, 1133 (1965).
- [Koh99] W. KOHN, Nobel Lecture: Electronic structure of matter - wave functions and density functionals, Rev. Mod. Phys. **71**, 1253 (1999).
- [Kre68] W. KRESS, H. BORIK und R. K. WEHNER, Infrared Lattice Absorption of Silicon and Germanium, phys. stat. sol. **29**, 133 (1968).
- [Kre99] G. KRESSE und D. JOUBERT, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
- [Lan82] H. LANDOLT und R. BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik*, Hrsg: K.-H. Hellwege, Berlin, Springer, 1982.
- [Lan99] G. LANG, K. KARCH, M. SCHMITT, P. PAVONE, A. P. MAYER, R. K. WEHNER und D. STRAUCH, Anharmonic line shift and linewidth of the Raman mode in covalent semiconductors, Phys. Rev. B **59**, 6182 (1999).
- [Leh72] G. LEHMANN und M. TAUT, On the Numerical Calculation of the Density of States and Related Properties, phys. stat. sol. (b) **54**, 469 (1972).
- [Lev72] B. F. LEVINE und C. G. BETHEA, Nonlinear Susceptibility of GaP: Relative Measurement and Use of Measured Values to Determine a Better Absolute Value, Appl. Phys. Lett. **20**, 272 (1972).
- [Lev89] Z. H. LEVINE und D. C. ALLAN, Linear optical response in silicon and germanium including self-energy effects, Phys. Rev. Lett. **63**, 1719 (1989).
- [Lev91a] Z. H. LEVINE und D. C. ALLAN, Calculation of the Nonlinear Susceptibility for Optical Second-Harmonic Generation in III-V Semiconductors, Phys. Rev. Lett. **66**, 41 (1991).
- [Lev91b] Z. H. LEVINE und D. C. ALLAN, Optical second-harmonic generation in III-V semiconductors: Detailed formulation and computational results, Phys. Rev. B **44**, 12781 (1991).

-
- [Lev91c] Z. H. LEVINE und D. C. ALLAN, Quasiparticle calculation of the dielectric response of silicon and germanium, *Phys. Rev. B* **43**, 4187 (1991).
- [Lou82] S. G. LOUIE, S. FROYEN und M. L. COHEN, Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations, *Phys. Rev. B* **26**, 1738 (1982).
- [Mar62] A. A. MARADUDIN, A. E. FEIN und G. H. VINEYARD, On the Evaluation of Phonon Widths and Shifts, *phys. stat. sol.* **2**, 1479 (1962).
- [Mar74] R. M. MARTIN, Comment on calculations of electric polarization in crystals, *Phys. Rev. B* **9**, 1998 (1974).
- [Mar97a] R. M. MARTIN und G. ORTIZ, Recent Development in the Theory of Electronic Polarization in Solids, *Solid State Commun.* **102**, 121 (1997).
- [Mar97b] R. M. MARTIN und G. ORTIZ, Functional theory of extended Coulomb systems, *Phys. Rev. B* **56**, 1124 (1997).
- [Mar97c] N. MARZARI und D. VANDERBILT, Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands, *Phys. Rev. B* **56**, 12847 (1997).
- [Mar98] R. M. MARTIN und G. ORTIZ, Microscopic Functional Theory of Dielectrics, *International Journal of Quantum Chemistry* **69**, 567 (1998).
- [Mau93] F. MAURI, G. GALLI und R. CAR, Orbital formulation for electronic-structure calculations with linear system-size scaling, *Phys. Rev. B* **47**, 9973 (1993).
- [Men84] J. MENÉNDEZ und M. CARDONA, Temperature dependence of the first-order Raman scattering by phonons in Si, Ge, and α -Sn: Anharmonic effects, *Phys. Rev. B* **29**, 2051 (1984).
- [Mon76] H. J. MONKHORST und J. D. PACK, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [Nar91] S. NARASIMHAN und D. VANDERBILT, Anharmonic self-energies of phonons in silicon, *Phys. Rev. B* **43**, 4541 (1991).
- [Nen91] G. NENCIU, Dynamics of band electrons in electric and magnetic field: rigorous justification of the effective Hamiltonians, *Rev. Mod. Phys.* **63**, 91 (1991).
- [Nun01] R. W. NUNES und X. GONZE, Berry-phase treatment of the homogenous electric field perturbation in insulators, *Phys. Rev. B* **63**, 155107 (2001).

- [Nun94] R. W. NUNES und D. VANDERBILT, Real-Space Approach to Calculation of Electric Polarization and Dielectric Constants, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 712 (1994).
- [Ord93] P. ORDEJÓN, D. DRABOLD, M. GRUNBACH und R. M. MARTIN, Unconstrained minimization approach for electronic computations that scales linearly with system size, *Phys. Rev. B* **48**, 14646 (1993).
- [Ort96] G. ORTIZ, P. ORDEJÓN und R. MARTIN, Quantum phase transitions involving a change in polarization, *Phys. Rev. B* **54**, 13515 (1996).
- [Par97] Y. K. PARK, S.-I. KIM, Y. KIM, E. K. KIM und S.-K. MIN, Anharmonic Decay of Phonons in Silicon from Third-Order Density-Functional Perturbation Theory, *Journal of the Korean Physical Society* **31**, 764 (1997).
- [Pat66] C. K. N. PATEL, Optical Harmonic Generation in the Infrared Using a CO₂ Laser, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 613 (1966).
- [Per81] J. P. PERDEW und A. ZUNGER, Self-interaction correction to density-functional approximations for many electron systems, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [PWSCF] S. BARONI, A. DAL CORSO, S. DE GIRONCOLI und P. GIANNOZZI, <http://www.pwscf.org>.
- [Ram28] C. V. RAMAN und K. S. KRISHNAN, The Production of New Radiation by Light Scattering - Part I, *Proc. Roy. Soc. Lond.* **A 122**, 23 (1928).
- [Res00] R. RESTA, Manifestations of Berry's phase in molecules and condensed matter, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 107 (2000).
- [Res87] R. RESTA, Local-field effects and phonon screening in polar semiconductors, *Phys. Rev. B* **27**, 3620 (1987).
- [Res92] R. RESTA, Theory of the electric Polarization in Crystals, *Ferroelectrics* **136**, 51 (1992).
- [Res94] R. RESTA, Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 899 (1994).
- [Res96] R. RESTA, Berry Phase in Electronic Wavefunctions, Troisieme Cycle Lecture Notes, Ecole Polytechnique Federale, Lausanne, Switzerland, 1996.
- [Res98] R. RESTA, Quantum-Mechanical Position Operator in Extended Systems, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1800 (1998).

- [Res99a] R. RESTA und S. SORELLA, Electron Localization in the Insulating State, Phys. Rev. Lett. **82**, 370 (1999).
- [Res99b] R. RESTA, Berry's Phase and Geometric Quantum Distance: Macroscopic Polarization and Electron Localization, Troisième Cycle Lecture Notes, Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne, Switzerland, 1999-2000.
- [Rob92] D. A. ROBERTS, Simplified Characterization of Uniaxial and Biaxial Nonlinear Optical Crystals: A Plea for Standardization of Nomenclature and Conventions, IEEE J. Quantum Electron **28**, 2057 (1992).
- [Sag98] G. SÁGHI-SZABÓ und R. E. COHEN, First-Principles Study of Piezoelectricity in PbTiO_3 , Phys. Rev. Lett. **80**, 4321 (1998).
- [Sch99] M. SCHMITT, *Phonon-Phonon-Wechselwirkung in Halbleitern*, Doktorarbeit, Universität Regensburg, 1999.
- [Sin86] S. SINGH, *Handbook of Laser Science and Technology*, Hrsg: M. J. Weber, CRC, Boca Raton, FL, 1986.
- [Sor64] R. A. SOREF und H. W. MOOS, Optical Second-Harmonic Generation in ZnS - CdS and CdS - CdSe Alloys, J. Appl. Phys **35**, 2152 (1964).
- [Sou00] I. SOUZA, T. WILKENS und R. M. MARTIN, Polarization and localization in insulators: Generating function approach, Phys. Rev. B **62**, 1666 (2000).
- [Ste00] B. STEININGER, *Ab-initio-Berechnungen von Raman-Tensoren in Halbleitern und Halbleiter-Mischsystemen*, Doktorarbeit, Universität Regensburg, 2000.
- [Ste97] H. STERNER, *Ab-initio-Berechnung des Dipolmomentes zweiter Ordnung in Halbleitern*, Doktorarbeit, Universität Regensburg, 1997.
- [Tem73] P. A. TEMPLE und C. E. HETHAWAY, Multiphonon Raman Spectrum of Silicon, Phys. Rev. B **7**, 3685 (1973).
- [Tro91] N. TROULLIER und J. L. MARTINS, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [Uma01] P. UMARI, A. PASQUARELLO und A. DAL CORSO, Raman scattering intensities in α -quartz: A first-principles investigation, Phys. Rev. B **63**, 94305 (2001).
- [Val91] F. VALLÉE und F. BOGANI, Coherent time-resolved investigation of LO-phonon dynamics in GaAs, Phys. Rev. B **43**, 12049 (1991).

-
- [Van90] D. VANDERBILT, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [Wag83] J. WAGNER und M. CARDONA, Absolute efficiency and dispersion of Raman scattering by phonons in Silicon, *Solid State Commun.* **48**, 301 (1983).
- [Wag85] J. WAGNER und M. CARDONA, First-Order Raman scattering in Germanium resonant with the E_0 gap, *Solid State Commun.* **53**, 845 (1985).
- [Wal66] R. F. WALLIS, I. P. IPATOVA und A. A. MARADUDIN, Temperature Dependence of the Width of the fundamental Lattice Vibration Absorption Peak in ionic Crystals, *Sov. Phys.-Solid State* **8**, 850 (1966).
- [Wan90] C. Z. WANG, C. T. CHAN und K. M. HO, Tight-binding molecular-dynamics study of phonon anharmonic effects in silicon and diamond, *Phys. Rev. B* **42**, 11276 (1990).
- [Weh66a] R. WEHNER, Second-Order Dipole Moment of the F.C.C. and Diamond Lattices, *phys. stat. sol.* **17**, K179 (1966).
- [Weh66b] R. WEHNER, On the Infra-Red Absorption of Crystals Due to Lattice Vibrations, *phys. stat. sol.* **15**, 725 (1966).
- [Weh67] R. WEHNER, H. BORIK, W. KRESS, A. R. GOODWIN und S. D. SMITH, Lattice Dynamics and Infra-Red Absorption of Diamond, *Solid State Commun.* **5**, 307 (1967).
- [Win93] W. WINDL, P. PAVONE, K. KARCH, O. SCHÜTT, D. STRAUCH, P. GIANNOZZI und S. BARONI, Second-order Raman spectra of diamond from ab initio phonon calculations, *Phys. Rev. B* **48**, 3164 (1993).
- [Wyn69] J. J. WYNNE und N. BLOEMBERGEN, Measurement of the Lowest-Order Nonlinear Susceptibility in III-V Semiconductors by Second-Harmonic Generation with a CO₂ Laser, *Phys. Rev.* **188**, 1211 (1969).
- [Yin82] T. M. YIN und M. L. COHEN, Theory of static structural properties, crystal stability and phase transformations: application to Si and Ge, *Phys. Rev. B* **26**, 3259 (1982).
- [Zak89] J. ZAK, Berry's Phase for Energy Bands in Solids, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2747 (1989).

-
- [Zho94] W. ZHONG, R. D. KING-SMITH und D. VANDERBILT, Giant LO-TO Splittings in Perovskite Ferroelectrics, Phys. Rev. Lett. **72**, 3618 (1994).

Dank

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt

- Prof. Dr. D. Strauch, für die Möglichkeit in diesem faszinierenden Themengebiet zu promovieren. Vor allem seine menschliche Art eine Arbeitsgruppe zu leiten, ist äußerst bewundernswert. So gibt er einen immer die nötigen Freiheiten, um kreativ wissenschaftlich arbeiten zu können, ist immer für Diskussionen offen und man ist sich seiner Unterstützung während der ganzen Zeit sicher.
- An zweiter Stelle meinen Zimmergenossen Alexander und Stefan. Mit ihnen war konstruktive Arbeit in einem sehr entspannten Arbeitsklima möglich. Besonders die laienhaften Fragen bezüglich Computerproblemen beantworteten sie mit einer Engelsgeduld. So machte es jeden Tag aufs neue Spaß, an die Uni zu gehen.
- Dr. Andreas Mayer, für die stets hilfsbereite Art und fruchtbaren Diskussionen.
- Gerd für die zahlreichen Arbeitsgespräche.
- Zwei Mitarbeitern, die im Laufe dieser Zeit zu wahren Freunden geworden sind: Thomas und Christian.
- Michael, der mir am Anfang stets hilfreich zur Seite stand und mich während meiner Diplomarbeit in diese Thematik einführte.
- Pasquale für die italienischen Momente während der Arbeit (besonders auf Tagungen).
- Und allen Mitarbeitern des Lehrstuhls, den jetzigen sowie den ehemaligen.